

Messungen von spezifischen
Wärmen in Systemen
von festen und flüssigen B-Metallen

von

HARALD ZYCHA

1964

Messungen von spezifischen Wärmen in Systemen
von festen und flüssigen B-Metallen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Harald Zycha

aus

Berlin

1961



1. Berichterstatter: Dr.F.E. Wittig
 2. Berichterstatter: Prof.Dr. G.M. Schwab
- Tag der mündlichen Prüfung: 22.11.1961.

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1960 bis April 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab, möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse und die wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso herzlich danke ich Herrn Privatdozenten Dr. F. E. Wittig für die Überlassung des Themas, sowie die bei der Arbeit erwiesene Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.....	1
I.) Apparatur und Meßverfahren.....	6
1.) Beschreibung des gesamten Kalorimeters.....	6
2.) Funktionsweise des Kalorimeters und Regelung der Apparatur.....	8
3.) Eichung der Apparatur.....	11
4.) Die Messung.....	14
5.) Änderungen an Apparatur und Verfahren beim Übergang zu Messungen im flüssigen Zustand....	16
II.) Die spezifische Wärme von Supremaxglas, Quarz und einigen reinen Metallen.....	19
1.) Die spezifische Wärme von Supremaxglas.....	19
2.) Die spezifische Wärme von Quarz.....	20
3.) Die spezifische Wärme von Zinn.....	22
4.) Die spezifische Wärme von Arsen.....	23
a) Problemstellung.....	23
b) Vergleich unserer Werte mit anderen Autoren..	26
5.) Die spezifische Wärme der Metalle Sb und Bi...	29
a) Problemstellung.....	29
b) Vergleich der für Sb erhaltenen Ergebnisse mit anderen Autoren.....	31
c) Vergleich der für Bi erhaltenen Ergebnisse mit anderen Autoren.....	38
III.) Messungen in den Legierungssystemen Sb-Bi, Sb-Sn und Al-Zn.....	45
1.) Zur Bestimmung der Bildungswärmen.....	45
2.) Die Bildungswärmen im System Sb-Bi.....	46
3.) Messungen im System Sb-Sn.....	52
4.) Nachprüfung einer Bildungswärme im System Al-Zn.....	57
Zusammenfassung.....	60
Literaturverzeichnis.....	61

Einleitung.

In metallischen Systemen interessieren bei den Wärmehalten und spezifischen Wärmen die Abweichungen vom additiven Verhalten (NEUMANN - KOPP). Diese sind in der Regel mit ca. 2 - 3 % sehr gering. Deshalb sind bei metallischen Systemen nur sehr genaue Messungen mit einer Präzision von möglichst einigen 0,1 % sinnvoll. Ein kurzer Überblick über die bekannten Verfahren wird uns die Möglichkeiten für solche Messungen aufzeigen.

Der von A. EUCKEN (1) gegebenen Klassifikation entsprechend unterscheiden wir zwei große Gruppen von Meßmethoden, nämlich das Verfahren der primären Zustandsänderung und das der primären Energiezufuhr. Bei der ersten Methode wird die zu untersuchende Probe in einen thermisch genau definierten Anfangszustand gebracht und anschließend der Wärmehalt gemessen, welcher der durch die Abkühlung auf eine definierte Endtemperatur im Kalorimeter bewirkten Zustandsänderung entspricht. Bei der zweiten Methode wird genau umgekehrt vorgegangen, nämlich die Zustandsänderung (Änderung der Temperatur) in der Probe gemessen, die einer der Probe im Kalorimeter zugeführten Wärmemenge entspricht.

Die Methode der primären Zustandsänderung ist allgemein als Mischungsmethode bekannt. Die Probe wird auf eine bestimmte Ausgangstemperatur erhitzt und im Kalorimeter auf eine bestimmte Endtemperatur abgekühlt. Dabei wird die zugehörige Enthalpiedifferenz durch die Erwärmung des Kalorimeters gemessen. Dazu bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

1.) das Erwärmungskalorimeter, z.B. Flüssigkeits- oder Metallblockkalorimeter, wobei der Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt werden muß.

2.) Das adiabatische Verfahren. Hier wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung unterbunden und die gesamte, von der Probe abgegebene Wärmemenge im Kalorimeter direkt gemessen.

3.) Das adiabatisch- isotherme Verfahren, z.B. BUNSEN'sches Eiskalorimeter. Hier wird die von der Probe an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge, unter adiabatischen Bedingungen nach außen hin, durch eine isotherme Umwandlung der Kalorimetersubstanz registriert.

Mit diesen Methoden können nur Wärmehalte gemessen werden. Hinsichtlich der Bestimmung von c_p sind diese Verfahren nicht sehr brauchbar, weil diese Größe aus den Enthalpieergebnissen erst durch die bekanntlich unsichere Differenziation einer empirischen Kurve abgeleitet werden muß, wobei Feinheiten in der Temperaturabhängigkeit von c_p untergehen können. Außerdem können sich infolge des schnellen Abkühlungsprozesses bei intermetallischen Phasen die Gleichgewichte oft nicht richtig einstellen, was ebenfalls die Ergebnisse verfälscht.

Primäre Energiezufuhr kann elektrisch oder - ungenauer - durch Wärmeaustausch erfolgen. Man unterscheidet hier die elektrischen Verfahren nach direkter oder indirekter Energiezufuhr. Bei direkter Energiezufuhr wird die Wärme im Probenmaterial selbst entwickelt (Drahtmethode von PIRANI 2). Es ist zwar möglich, diese Methode zu automatisieren, doch ist ihre Genauigkeit sehr gering, etwa nur 5%, sodaß sie kein sonderliches Interesse verdient.

Indirekte Energiezufuhr kann geschehen durch die Erwärmungsmethode oder durch die Abkühlungsmethode. Es wird die einer Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Probe entsprechende Wärmemenge bestimmt, die zur Probe oder von der Probe weg fließt. Doch geht hier die Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante K (s.S. 8) als bedeutende Fehlerquelle ein. Die Abkühlungsmethode wurde von OELSEN (3) ausgebaut, dabei wird die Abkühlung der Probe durch entsprechende Isolation verzögert und die von der Probe abgegebene Wärmemenge adiabatisch in einem Erwärmungskalorimeter gemessen. Für adiabatisches Arbeiten scheint jedoch

zur Registrierung der Wärmeabgabe der Probe ein isothermes Umwandlungskalorimeter geeigneter, womit dieses Verfahren noch präziser gestaltet werden könnte, um den Genauigkeitsansprüchen gewachsen zu sein, vor allem, wenn es noch gelingt, die Abkühlungsgeschwindigkeit der Probe deutlicher zu beeinflussen, sodaß auch die Zeitkonstanten der Temperaturfühler in der Probe vernachlässigbar werden.

Bei indirekter Energiezufuhr kann ferner die Probe durch Kathodenstrahlen geheizt werden. (KLINKHARDT 4, WOLLENBERGER 5). Im allgemeinen wird man bei indirekter Energiezufuhr elektrisch heizen, weil so die an die Probe abgegebene Wärmemenge genau bestimmt werden kann.

Will man dem durch die Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstanten bedingten Nachteil der Erwärmungsmethode aus dem Wege gehen, so bietet sich hierfür die adiabatische Aufheizmethode an. Durch Kontrolle der Adiabasie wird dafür gesorgt, daß die gesamte im Kalorimeter entwickelte Wärmemenge von der Probe aufgenommen wird, wobei dann die Austauschkonstante keine Rolle spielt. Diese Methode wurde zum ersten Mal von FERRIER u. ROUX (6) verwendet.

Gegenstand einer vorhergehenden Arbeit (7) war es, das Verfahren der adiabatischen Aufheizung für Präzisionsmessungen auszubauen, um den mit dem Eiskalorimeter ausgeführten Wärmehaltmessungen gegenüber gleichwertige Resultate zu erhalten und Anschluß an die Theorie zu finden. Es wurde eine Genauigkeit von 0,1 - 0,2% erreicht, was allerdings eines hohen experimentellen Aufwandes bedurfte. Es wurde ein Hochtemperaturkalorimeter zur Messung wahrer spezifischen Wärmen bis 700°C entwickelt, das den Bedürfnissen vollends gerecht wurde. Dieses Kalorimeter soll einerseits Gegenstand, andererseits Hilfsmittel der Untersuchungen dieser Arbeit sein.

Durch die gegenüber allen bisherigen Verfahren beachtliche Genauigkeit in der Bestimmung von c_p wurde der Aufgabenbereich einer derartigen Meßanlage sehr erweitert. Hatte die Bestimmung von spezifischen Wärmen vordem nur rein informative oder technische Bedeutung, so erlangte sie nun Interesse zur Überprüfung von theoretischen An-

sätzen und Modellvorstellungen.

Im Hinblick auf reine Metalle ist eine genaue Kenntnis der spezifischen Wärme von Bedeutung für Fragen der Gitterstruktur der Metalle, für die Bestimmung des anharmonischen Anteils der Atomschwingungen an der Atomwärme. Weitere Bedeutung haben c_p -Messungen zur Aufklärung von metallischen Zweistoff- und Mehrstoffsyste men erlangt. Aus der Abweichung der gemessenen spezifischen Wärme vom NEUMANN-KOPP'schen Gesetz läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Bildungs- oder Mischungswärme von intermetallischen Phasen bestimmen. Da diese Abweichungen nur wenige Prozent betragen, sind sehr genaue c_p -Werte erforderlich. Man kann die Bildungswärmen verschiedener Phasen ineinander umrechnen, indem man beim Übergang von der einen zur anderen Phase die Umwandlungswärme mißt. Da die Phasenumwandlungen meist nicht isotherm ablaufen, sondern sich über einen größeren Temperaturbereich erstrecken, müssen dazu kleine Abweichungen in den c_p -Werten erfaßt werden.

In vorhergehenden Arbeiten wurden mit diesem Kalorimeter bisher die spezifischen Wärmen einiger reiner Metalle im festen Zustand gemessen und einige Metall-Legierungen ebenfalls im festen Zustand untersucht (7,8). Dabei wurden Aussagen über Bildungswärmen von intermetallischen Phasen in Temperaturbereichen gemacht, die einer direkten Bestimmung mit lösungskalorimetrischen Methoden nicht zugänglich sind. Jedoch konnte eine Aussage über den Absolutwert der Bildungswärmen nicht mit Sicherheit gemacht werden, weil die Einstellung des Gleichgewichtes im festen Zustand nicht eindeutig geklärt werden konnte.

In dieser Arbeit soll der Anwendungsbereich des Verfahrens im Hinblick auf jene Unzulänglichkeit weiter ausgedehnt werden. Die Leistungsfähigkeit des neuen Hochtemperaturkalorimeters ist zunächst an der Ermittlung von extrem kleinen Umwandlungswärmen zu erproben, c_p -Messungen werden in den flüssigen Zustand ausgedehnt, es werden die Schmelzwärmen einiger Metalle genau bestimmt und ihre spezifischen Wärmen im flüssigen Zustand untersucht. Da die Bestimmung der Mischungswärme von Metall-Legierungen aus

der Synthese ihrer reinen flüssigen Komponenten weit weniger problematisch ist als die direkte Bestimmung ihrer Bildungswärme im festen Zustand, kann durch Ausdehnung der c_p -Messungen in den flüssigen Zustand die Bildungswärme bei jeder beliebigen Temperatur angegeben werden, wenn man zur Umrechnung von bereits gesicherten Mischungswärmen ausgeht. Auf diese Weise sollen unsere Messungen in einem Falle (Al-Zn) zur Kontrolle für bereits lösungskalorimetrisch bestimmte Bildungswärmen dienen, außerdem soll der Wert und die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärmen von intermetallischen Phasen bestimmt werden, die der Lösungskalorimetrie nicht oder nur schlecht zugänglich sind.

Für den Übergang zu Messungen an Metallen im flüssigen Zustand werden einige Änderungen an der Apparatur vorgenommen. Es muß ein geeignetes Tiegelmateriale zur Aufnahme der Meßproben gefunden werden. Zur Messung großer Umwandlungswärmen, insbesondere von Schmelzwärmen, wird eine Vorrichtung geschaffen, die es erlaubt, die Adiabasie auch während des Umwandlungsprozesses genau einzuhalten.

I.) Apparatur und Meßverfahren.

Das für unsere Messungen verwandte Hochtemperaturkalorimeter wurde bereits an anderer Stelle (7) ausführlich beschrieben. Wir können uns also im folgenden etwas kürzer fassen und legen dabei in der Beschreibung mehr Gewicht auf die Kontrolle der Bedingungen zur Sicherung des Absolutwertes der c_p -Werte und die Änderungen an der Apparatur, die für die Messungen an Metallen im flüssigen Zustand nötig wurden.

Wie in der Einleitung erwähnt, beruht das von uns angewandte Verfahren auf der Methode der primären, indirekten Energiezufuhr unter adiabatischen Bedingungen. Das Hauptaugenmerk ist dabei auf die strenge Einhaltung der Adiabasie zu richten, um den Absolutfehler möglichst klein zu halten. Wie später gezeigt wird, läßt sich beim Übergang in den flüssigen Zustand nicht mehr die gleiche Genauigkeit erreichen wie bei den im festen Zustand gemessenen Proben, weil die relativ dickwandigen Supremaxglasgefäße, in denen die Schmelzen gemessen werden, wegen schlechterer Reproduzierbarkeit in ihren c_p -Werten einen etwas größeren Gesamtfehler bedingen, doch bleibt dieser innerhalb der Grenzen von 0,5%.

1.) Beschreibung des gesamten Kalorimeters.

Die Apparatur besteht in ihrem mechanischen Aufbau aus drei Teilen (Abb. 1): Das eigentliche Kalorimeter ist von einem Metallblock-Thermostaten umgeben, dessen Wärmeaustausch mit dem Kalorimeter über die ganze Oberfläche des Kalorimeters integriert gleich Null sein soll (Adiabasiebedingung). Der Thermostat wird zur leichteren Regelung gegenüber dem Kalorimeter von einem äußeren Ofen umgeben (Prinzip des Doppelthermostaten nach WITTIG und HUBER 9).

a) Der äußere Ofen besteht aus zwei ineinandergestellten Eisenrohren, die unten geschlossen und oben mit kühlbaren Flanschen versehen sind. Die Heizung des Ofens erfolgt durch ein zwischen den beiden Rohren befindliches, mäanderrförmig angeordnetes Chromnickel-Heizband. Zur thermischen

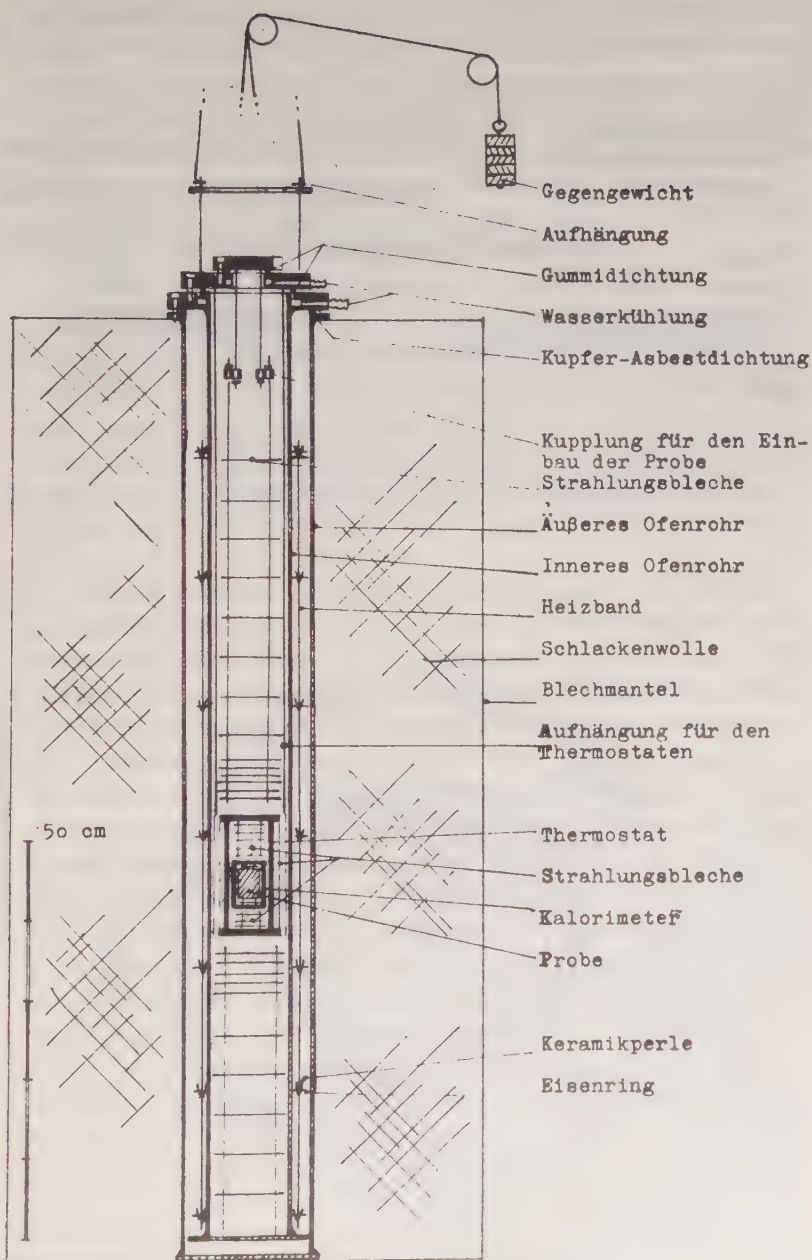
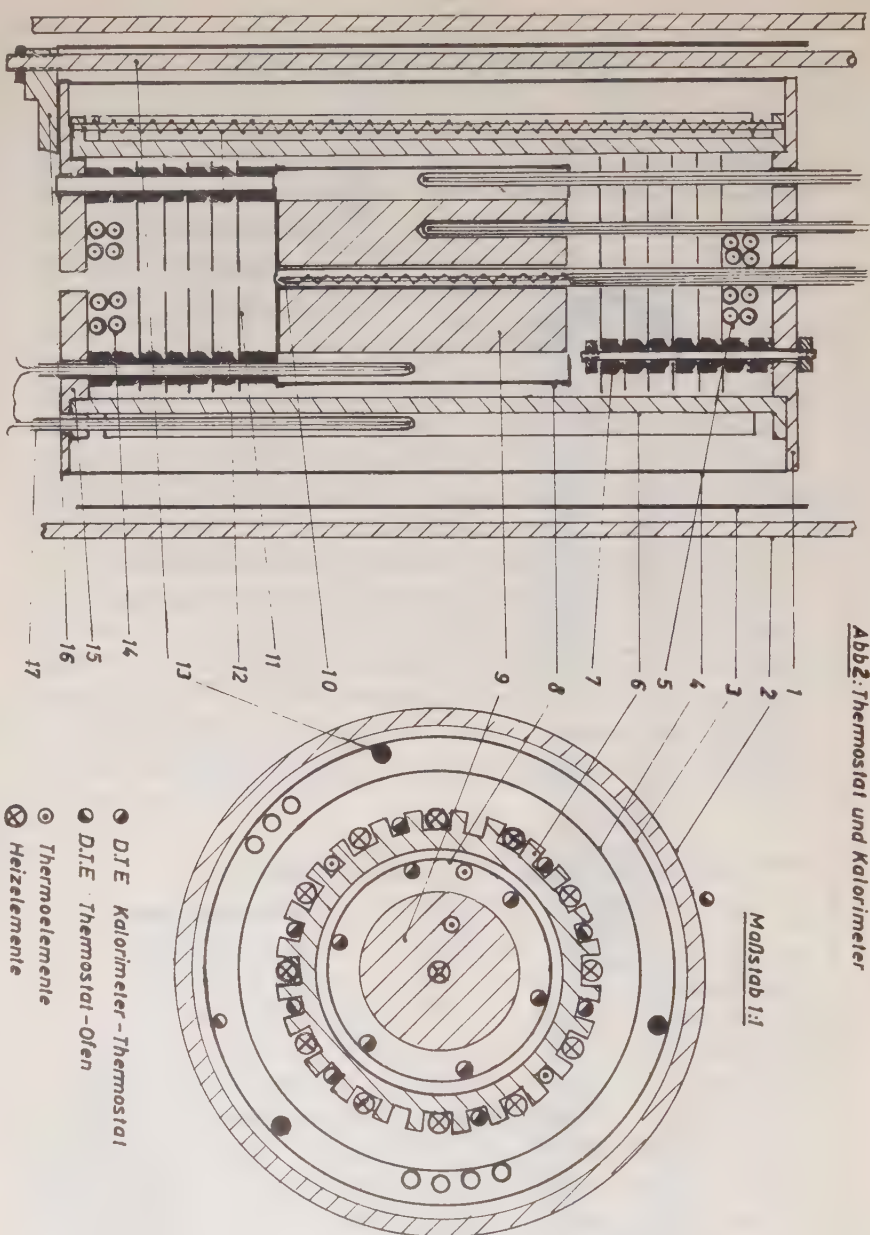


Abb. 1

Gesamtansicht des Kalorimeters

Abb2: Thermostat und Kalorimeter



Isolierung gegen die Umgebung ist der Ofen von einem weiten, mit Schlackenwolle gefüllten Aluminiumblechmantel umgeben.

b) Der Thermostat (1,6,15; Abb. 2) besteht aus einer Cu-Al-Legierung (90% Cu). Er steht zwischen drei mit dem inneren Flansch des äußeren Ofens (2) verbundenen Eisenstangen (13) auf schwenkbaren Riegeln (16) und kann zum Ein- und Ausbau der Probe (9) mit Hilfe eines Seilzuges (s. Abb. 1) zugleich mit dem inneren Ofenflansch herausgezogen werden. In zwölf Nuten des Thermostatenmantels (6) befinden sich mäanderförmig angelegte Kanthal-Heizelemente. Deckel (1) und Boden (15) sind mit eigenen Heizwendeln (5 bzw. 14) versehen. Die am Thermostaten befindlichen Heizelemente sind parallel zu den Thermoelementen angebracht. Ober- und unterhalb der Probe befinden sich Strahlungsbleche aus Silber zur besseren thermischen Isolierung des Kalorimeters.

c) Das Kalorimeter (8, Abb. 2) besteht aus 0,3 mm starkem Silberblech, das die Form einer oben offenen zylindrischen Büchse hat. Durch das Strahlungsblechsystem (11) des Thermostatenbodens werden die zur Temperaturdifferenzmessung zwischen Kalorimeter und Thermostat dienenden Differentialthermoelemente in das Kalorimeter eingeführt, wo sie sich zwischen Probe und Kalorimeterwand befinden. Für die zylinderförmige Probe bzw. für das die Probe enthaltende Glasgefäß steht ein Raum von 30 ϕ x 60 mm zur Verfügung. Durch das Strahlungsblechsystem (7) des Thermostatendeckels wird in der Mitte des Kalorimeters die Kalorimeterheizung (10) direkt in die Probe eingeführt. Sie besteht aus einer ca 55 mm langen Heizwendel von 0,2 mm starkem Kanthal-draht, an deren oberem Ende Potentialdrähte angeschweißt sind. Die Kalorimetertemperatur kann direkt in der Probe durch ein vertikal verschiebbares Thermoelement gemessen werden.

2.) Funktionsweise des Kalorimeters und Regelung der Apparatur.

Die gesamte im Zeitintervall dz durch die Kalorimeterheizung im Innern der Probe entwickelte Wärmemenge $L_k dz$ bewirkt eine Temperaturerhöhung dt des Kalorimeters mit dem Wasserwert W und der Probe von der Molzahl n und der spezifischen Wärme c_p , ferner, bei Abweichung von der Adiabasie, einen Wärmestrom zwischen Kalorimeter und Thermostat von der Größe $K\Delta T dz$, gemäß der Kalorimetergleichung:

$$L_k dz = (W + nc_p) dt + K\Delta T dz$$

L_k ist die elektrische Heizleistung. Der Wasserwert W ist die Wärmekapazität des Kalorimeters ohne Probe. K ist die Wärmeaustauschkonstante für die Wechselwirkung zwischen Kalorimeter und Thermostat. Sie hängt in erster Linie von der geometrischen Form des Kalorimeters und des Thermostaten ab, ferner vom Material und schließlich von der Temperatur. ΔT gibt die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat an. (Für die genauere Bedeutung von ΔT s. S. 9). Die Unsicherheit von K (1%) fällt bei den infolge der adiabatischen Regelung nur sehr geringen Abweichungen von der Adiabasie nicht ins Gewicht.

Die elektrische Heizleistung L_k wird den hohen Anforderungen gemäß nach dem Kompensationsverfahren bestimmt. Zu ihrer Berechnung ergibt sich der Anordnung entsprechend die Formel :

$$L_k = i_k U_k = \frac{E^2 (R_1 + R_z)^2}{R_2 R_n (R_1 + R_z + R_k)}$$

Der Heizstrom i_k wird konstant gehalten, was über einen mit der Heizwendel in Serie geschalteten Normalwiderstand R_n gegen ein Normalelement kontrolliert wird. Da ein elektronischer Spannungsstabilisator die Netzschwankungen nicht so präzise ausgleichen kann, wie es hier nötig ist, verwenden wir als Stromquelle Autobatterien, die bei

Schutz vor größeren Temperaturschwankungen den nötigen konstanten Gleichstrom liefern. Der träge Zeitgang der Batteriespannung kann bequem kompensiert werden. Die an der Heizwendel abfallende Potentialdifferenz U_k wird bei der Kompensation an einem Präzisionswiderstand R_1 registriert, der entsprechende Abgriff R_2 wird im Meßprotokoll notiert. Durch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Heizwendel ist ein Gang in R_2 zu beobachten, der sich besonders im Bereich von $450 - 550^\circ\text{C}$ bemerkbar macht. E ist die Spannung des Normalelements, deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden muß. R_z ist der Zuleitungswiderstand der Potentialdrähte. R_k ist der Widerstand der Kalorimeterheizung (73Ω).

Zur Kontrolle der adiabatischen Arbeitsbedingungen des Kalorimeters wird durch ein 6-faches Pt/Pt-Rh - Differentialthermoelement (DTh) die Temperaturdifferenz ΔT^* zwischen Kalorimetermantel und Thermostatenmantel gemessen und auf optischem Wege durch einen Photozellenregler geregelt, der als Zweipunkt-Proportionalregler arbeitet, d.h. er schaltet den Thermostaten in einem Rhythmus, der der Abweichung der Stellgröße vom Sollwert entspricht, abwechselnd von großer auf kleine Leistung und umgekehrt. Weicht die Temperatur von ihrem Sollwert so stark ab, daß sie aus dem Regelbereich gelangt, so ist die Heizspannung des Thermostaten, der aus dem Wechselstromnetz über einen elektronischen Spannungsstabilisator geheizt wird, an einem Schiebetransformator, der im Stromkreis nach dem Stabilisator geschaltet ist, durch einen Motor zu verstellen, der von Hand aus einzuschalten ist.

Um exakte Adiabasie zu erreichen, wird nicht ΔT^* auf Null geregelt, sondern der räumliche Mittelwert $\Delta T = 1/F \cdot \oint \text{grad } T \, df$ aller an der Kalorimeteroberfläche vorkommenden Temperaturdifferenzen gegenüber dem Thermostaten. Für diesen Mittelwert wird auch die Austauschkonstante K bestimmt. ΔT verändert sich bei festgehaltenem ΔT^* , wenn man die Temperaturverhältnisse am Thermostaten verändert, was man durch Verstellung der Heizleistung der von der Thermostatenmantelheizung getrennten Thermostatenboden -

und -deckelheizung erreicht. Das Verhältnis dieser drei Thermostatenheizungen wird bei der Eichung der Apparatur so eingestellt, daß der Vertikalgradient der Temperatur im Kalorimeter ein Minimum wird.

Da das DTh nur die Temperaturdifferenz ΔT^* zwischen Kalorimetermantel und Thermostatenmantel mißt, müssen wir in dem für die entsprechende Spannungsdifferenz Δf bei kleinen Temperaturabweichungen gültigen linearen Ansatz

$$\Delta f = c(T)\Delta T^*,$$

bei dem $c(T)$ die Temperaturabhängigkeit des Pt/Pt-Rh - Thermoelements bedeutet, folgende Substitution vornehmen:

$$\Delta f = c(T) [(\Delta T^* - \Delta T)] + \Delta T$$

$$\Delta f = x(T) + c(T)\Delta T, \quad \text{wobei}$$

$$x(T) = c(T)[\Delta T^* - \Delta T]$$

die sogenannte Nullpunktspannung bedeutet, die der Eichung der Apparatur entsprechend zur Wahrung der tatsächlichen Adiabasie dem DTh entgegenzuschalten ist. Dieser Wert $x(T)$ wird an einem Diesselhorst'schen Kompensator eingestellt. $x(T)$ ist durch die Abweichung des Wertes ΔT von ΔT^* bedingt und hängt außerdem noch von Inhomogenitäten des DTh im Temperaturfeld (Knickstellen, Schweißstellen) ab.

Die Abweichung von der Adiabasie zeigt der Lichtstrahl, der den Thermostatenregler steuert, auf einer Transparenzskala an. Diese Abweichung wird im Meßprotokoll für die Korrektur vermerkt. Da der Lichtweg bei diesem Photozellenregler sehr groß ist, ist die Adiabasie sehr genau kontrollierbar. Es werden Abweichungen von $1 - 2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ erfaßt.

Zur leichteren Regelung des Thermostaten wird auch der äußere Ofen geregelt, und zwar nach dem gleichen Prinzip wie der Thermostat. Der Ofen wird zusätzlich noch durch einen Integralregler geregelt, der mit dem Proportionalregler gekoppelt ist. Der I-Regler hat die Aufgabe, die Heizlei-

stung des Ofens, der wie der Thermostat aus dem Netz geheizt wird, über einen entsprechenden Schiebetransformator zu verstellen, wenn die Stellgröße aus dem Regelbereich des P-Reglers gelangt. Der I-Regler summiert die Abweichungen des P-Reglers von der Nulllage zeitlich und schaltet, sobald ein vorgegebener Schwellwert überschritten wird, einen Motor ein, der den Schiebetransformator entsprechend verstellt.

3.) Eichung der Apparatur.

Um den Absolutwert der zu bestimmenden c_p -Werte möglichst gut zu sichern, muß die Adiabase peinlich genau gewährleistet sein. Man beginnt zur Eichung am besten mit der Untersuchung der Gradienten im Kalorimeter.

Der Radialgradient ist bei dem verwendeten Kalorimeter infolge der guten Wärmeleitfähigkeit der Metalle und der geringen Aufheizgeschwindigkeit von $0,7 - 2^\circ$ pro Minute in der Probe sehr gering, sodaß die in $2/3$ des Probenradius gemessene Temperatur ziemlich genau den thermischen Zustand der Probe beschreibt. Am Rande der Probe ist der Gradient größer, aber in der inneren Umgebung des Kalorimetermantels wieder nahezu Null, was für das DTh von größter Wichtigkeit ist. Denn stünden diese Thermoelemente im Bereich eines steilen Gradienten, so würden sie bei der geringsten Verrückung völlig andere Temperaturverhältnisse anzeigen, was die Adiabase empfindlich stören würde.

Der Vertikalgradient ist durch Verstellen der Heizleistungen der drei Thermostatenheizungen möglichst klein einzustellen. Er läßt sich im statischen Zustand leicht durch Verschieben eines der beiden Thermoelemente ermitteln, die sich im Kalorimeter befinden. Während des Aufheizens bestimmt man ihn am besten so, daß man das im Kalorimeter befindliche Thermoelement vertikal verschiebt, während man das andere in halber Höhe in der Probe beläßt. Der Vertikalgradient ergibt sich dabei als Änderung der Temperaturdifferenz zwischen innerem und äußerem Thermoelement. Hat man den Vertikalgradienten so eingestellt, daß er

im mittleren Temperaturbereich möglichst klein wird (bis etwa $0,03^{\circ}\text{C}$), dann kann man die eigentliche Adiabasierechnung durchführen, d.h. die $x(T)$ -Werte bestimmen. Bei verschiedenen Gradienteneinstellungen wird selbstverständlich die $x(T)$ -Kurve verschieden ausfallen.

Die x -Werte wurden auf folgende Weise bestimmt : es wurden nur Thermostat und Ofen geheizt, dabei der Ofen wie während der Messung geregelt. War die Versuchstemperatur erreicht, bei der ein x -Wert bestimmt werden sollte, so wurde der Thermostat auf einen vorgegebenen x -Wert eingeregelt, der von dem vermuteten etwas verschieden war, z.B. größer als dieser. War der Thermostat eingeregelt, so wurde die Zeit gestoppt, die zu einer bestimmten (durch Wärmeaustausch bedingten) Temperaturveränderung in der Probe nötig war. Hierauf wurde der Thermostat auf einen etwas zu kleinen x -Wert eingeregelt und wieder die Zeit gestoppt, die zur gleichen (nur mit entgegengesetztem Vorzeichen versehenen) Temperaturänderung nötig war. Die Reziprokwerte der zu gleichen Temperaturänderungsbeträgen nötigen Zeiten sind der vom Thermostaten an die Probe abgegebenen (oder von ihr aufgenommenen) Heizleistung proportional. Wegen der Linearität des Wärmeaustauschvorganges in ΔT und somit bei kleineren Abweichungen in Δf kann man durch lineare Interpolation zwischen den erhaltenen beiden Punktpaaren (Δt , $1/\Delta z$)_{1,2} auf den Wert $1/\Delta z = 0$ das gesuchte $x(T)$ ermitteln. Der so zu jeder Temperatur T gefundene x -Wert wurde nachkontrolliert, indem der Thermostat auf dieses x eingestellt wurde. Die Temperatur der Probe durfte sich hierauf innerhalb einer halben Stunde nur kaum merklich ändern. Die so gefundenen x -Werte sind in Abb. 3 veranschaulicht. Sie stimmen mit denen von STINGELE nicht überein, weil wir am Thermostaten einen anderen Vertikalgradienten eingestellt hatten.

Die Wärmeaustauschkonstante K wurde bestimmt, indem Kalorimeter, Thermostat und Ofen geheizt wurden, wobei der Thermostat auf konstante Temperatur geregelt wurde (dazu reicht ein im Thermostaten befindliches Ni/Cr-Ni-Thermoelement aus), während der Ofen wie üblich geregelt wurde.

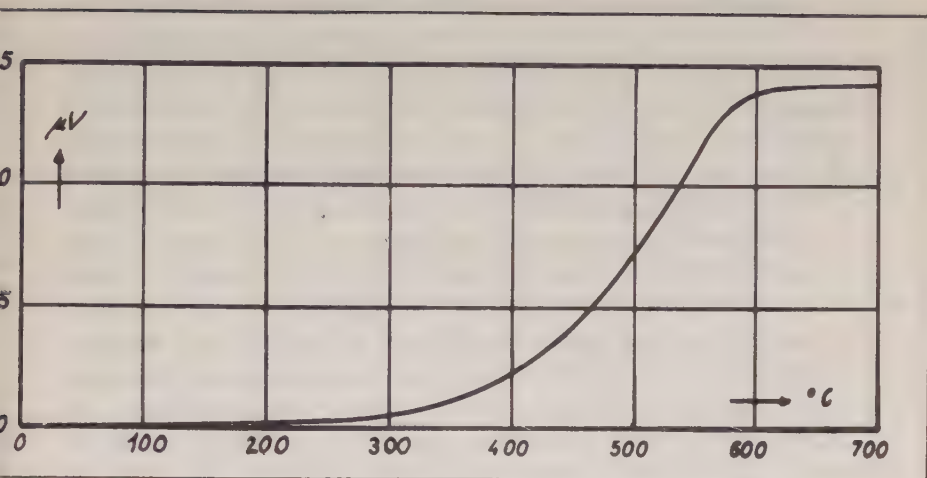


Abb.3. Temperaturabhängigkeit der Nullpunktspannung x.

Der Heizleistung im Kalorimeter entsprechend stellte sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Kalorimeter und Thermostat ein. Die zu dem vorgegebenen L_k sich einstellende Temperaturdifferenz (Abweichung von der Adiabase) wurde mit dem DTh gemessen, woraus sich nach der Kalorimetergleichung für $\Delta t = 0$

$$K = L_k / \Delta T$$

ergibt. Wie zu erwarten, stimmten die von uns bestimmten K-Werte mit denen von STINGELE innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde indirekt gemessen, was vor allem in tiefen Temperaturbereichen den in die Messungen eingehenden Wasserwert besser wiedergibt. Er wurde durch Vergleich der Messungen an Silberproben verschiedener Masse berechnet und in Abb.4 aufgetragen. Der Fehler beträgt 1%. Da der Anteil des Wasserwertes an der Gesamtwärmekapazität 10 - 15 % beträgt, wird der durch ihn bedingte Gesamtfehler 0,10 - 0,15 %.

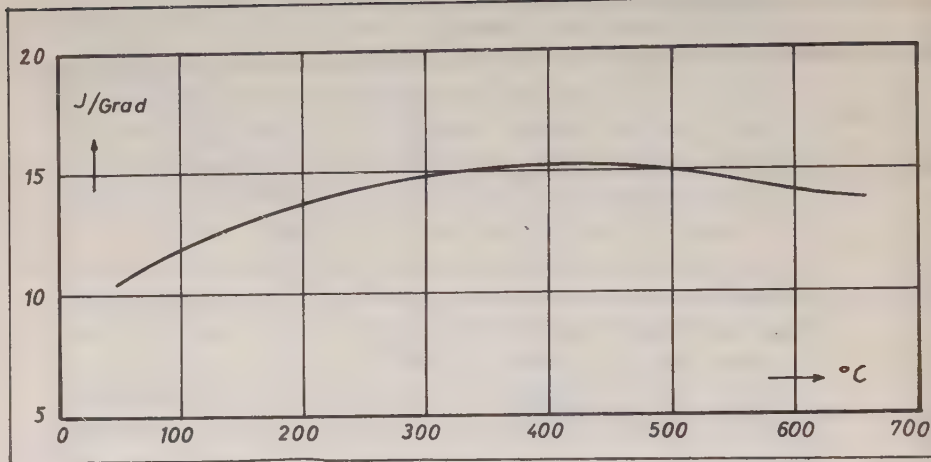


Abb.4.Wasserwert des Kalorimeters.

4.) Die Messung.

Die zu untersuchende Probe wird zylinderförmig abgedreht auf einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge von 60 mm. Das zentrische Bohrloch zum Einführen der Heizwendel ist ca 5 mm weit. Das in $2/3$ des Radius gebohrte, bis zur halben Probenlänge reichende Loch für das Probethermoelement hat einen Durchmesser von etwa 3 mm. Für die Messung flüssiger Systeme wurden die Proben auf andere Maße bearbeitet (s. S. 17). Zu einer genauen Messung ist erforderlich, daß die eingebaute Probe nicht über den Kalorimeterbecher herausragt, ferner muß sich die eingeführte Heizspirale mit allen Windungen in der Probe befinden. Verschiebung der Heizwendel um 5 mm aus der Probe heraus, also etwa 10% der Gesamtlänge, verursacht allerdings nur einen 1% zu großen c_p -Wert, weil dabei die Heizwendel im Kalorimeter bleibt. Eine Verschiebung aus dem Kalorimeter heraus bedingt natürlich einen wesentlich größeren Fehler.

Nach dem Einbau der Probe werden Ofen, Thermostat und

Kalorimeter angeheizt. Anschließend wird die Apparatur auf Adiabasie eingeregelt, wofür man mit einiger Übung 20 - 30 Minuten benötigt. Dabei ist in der Regel keine Messung unter 60°C möglich. Die durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement im Kompensationsverfahren gemessene Proben-temperatur wird in Intervallen von 5° auf einem 5-stelligen Diessehorst'schen Kompensator vorgegeben. Die zum Durchlaufen eines derartigen Temperaturintervalles benötigte Zeit Δz wird beim Durchgang des Kompensationskreisgalvanometers durch die Nullage abwechselnd auf zwei Präzisionsstoppuhren gestoppt, wobei die zweite Stoppuhr ohne meßbare Verzögerung in dem Moment eingeschaltet wird, wo die erste gestoppt wird. Zur genauen Ablesung der Temperatur beobachtet man eine durch das Galvanometer gespiegelte Skala über einen Lichtweg von etwa 10 m durch ein Fernrohr.

Zwischen den Ablesungen werden an einem Normalelementkreis durch Umschalten eines dreifachen Hg-Kippschalters der Betriebsstrom des Kompensators zur Temperaturablesung (1 mA), der konstant zu haltende Heizstrom der Kalorimeterheizung und der Spannungsabfall an der Heizwendel (registriert durch R_2) durch Kompensation kontrolliert. Zur Ablesung dient hierfür ein Multiflexgalvanometer, mit dem die Kompensationsströme auf $5 \cdot 10^{-8}$ A abgeglichen werden.

Tab.1. Kopf eines Meßprotokolls.

R_2	t_{Raum}	z_1	z_2	Δz	L_k	$L_k \Delta z$	x	Δt	t
Ω	$^{\circ}\text{C}$	sec	sec	sec	Watt	Joule	μV	Skt	$^{\circ}\text{C}$

Das Meßprotokoll enthält (Tab.1):
den zur Berechnung der Heizleistung nötigen, mit T variablen Wert R_2 (s.S. 8),
die Raumtemperatur t_{Raum} , die als kleine Korrektur an der

EMK des Normalelements in die Leistung eingeht,

z_1, z_2 , die abwechselnd am Ende eines 5° -Intervalles gestoppten Uhrzeiten,

Δz , die Differenz je zweier Zeiten in einer Spalte, d.h. die zur Aufheizung der Probe von $t-5$ auf t° benötigte Zeit,

L_k , die berechnete Leistung (Die Berechnung der Leistung wird durch eigens angelegte Hilfstabellen für R_2 und den eingestellten Heizstrom, der über R_n in die Formel eingeht, sehr vereinfacht),

$L_k \Delta z$, die von der Probe zur Aufheizung von $t-5$ auf t° benötigte Wärmemenge,

die Nullpunktspannung x , die entsprechend der Probertemperatur vorgegeben wird,

die Abweichungen Δt von der Adiabasie, woraus mit den bekannten K-Werten die Korrekturen zur Heizleistung berechnet werden,

schließlich die Probertemperatur selbst.

Aus den Werten $L_k \Delta z$ werden nach der Formel

$$c_p = \frac{L_k \Delta z - W}{5n}$$

die genau für $t-2,5^\circ$ gültigen c_p -Werte berechnet. Die Molzahl n der Probe wird dabei durch Wägung vor und nach der Messung bestimmt.

5.) Änderungen an Apparatur und Verfahren beim Übergang zu Messungen im flüssigen Zustand.

Es wurden alle Messungen im flüssigen Zustand unter Argon als Schutzgas vorgenommen. Dazu wurde die Apparatur neu abgedichtet, was dank ihrer Bauweise keine Schwierigkeiten bereitete. Zur Kontrolle des Argondruckes wurde ein Manometer angebracht. Der Argondruck wurde während der Messung stets etwas über 1 At gehalten. Da Kanthaldraht in Argon wesentlich schlechter haltbar ist als in einer oxydierenden Atmosphäre, mußte die Thermostatenheizung sehr sorgfältig neu gebaut werden (was schließlich eine voll-

ständige Neueichung der Apparatur erforderlich machte).

Um flüssige Metalle messen zu können, mußten geeignete Gefäße konstruiert werden, deren Wärmekapazität nicht zu sehr ins Gewicht fällt und die den Metallschmelzen gegenüber chemisch beständig sind. Hierfür erwies sich Supremaxglas als sehr günstig. Es wurden aus diesem Material Becher hergestellt, die genau die Größe der früheren festen Metallproben hatten (Abb. 5 zeigt ein solches Gefäß in wahrer Größe). Um ein Verdampfen der Substanzen zu verhindern - was einen empfindlichen Fehler in den erhaltenen c_p -Werten bedeuten würde - , wurden diese Gefäße mit einem Deckel versehen, in dem sich die entsprechenden Löcher für Kalorimeterheizung und Probenthermoelement befanden. Zur chemischen Isolierung der Probe nach außen wurden in diese Löcher - auswechselbar und billiger - Glasröhrchen gesteckt und am Deckel festgekittet. Der Deckel wurde seinerseits am Becher angekittet. Als Kitt verwendeten wir ein Gemisch von Wasserglas und Talkum, das sich für solche Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hatte.

Diesem Gefäß entsprechend mußten die Proben kleiner zu-
gearbeitet werden, was eine re-
lativ kleine Meßgröße zur Fol-
ge hatte, während der Wasserwert
durch das Glas vergrößert wur-
de, was sich verständlicherwei-
se auf die Genauigkeit der Be-
stimmung von c_p etwas ungün-
stig auswirkte. (Die geringen
Mengen des Kittes fielen dabei
nicht ins Gewicht).

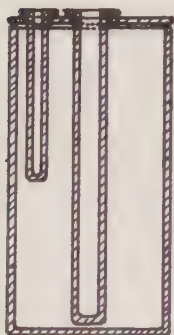


Abb. 5. Glasgefäß zur Auf-
nahme der Meßproben im
Schnitt.

Um den Wärmeübergang zwi-
schen Heizwendel und Probe,
Probe und Thermoelement gün-
stiger zu gestalten, wurden
Heizwendel und Thermoelement
blank in die Glasröhrchen der
Probe geführt. Bei den bishe-
rigen Messungen im festen Zustand

befanden sich Heizwendel und Thermoelement in Keramikröhrchen.

Da man bei Phasenumwandlungen mit großer Wärmetönung, insbesondere bei Schmelzprozessen, zu Beginn und Ende dieses Prozesses die Apparatur infolge der Trägheit der Verstellungsmöglichkeit der Thermostatenheizleistung nicht ausregeln konnte, mußte eine Vorrichtung geschaffen werden, mit der man - einige Routine vorausgesetzt - die Leistung des Thermostaten schlagartig der jeweiligen Situation im Kalorimeter anpassen kann. Dazu wurde im Stromkreis der Thermostatenheizung hinter dem Regeltransformator ein mit dem Thermostaten vergleichbarer Widerstand parallel zu diesem eingebaut, der im Bedarfsfalle zu Beginn des (endothermen) Umwandlungsprozesses eingeschaltet wurde. An diesem Widerstand (200Ω) konnte in Spannungsteilerschaltung die Thermostatenheizung auf beliebig kleine Beträge umgestellt werden. Mit diesem Trick gelang es, Schmelzprozesse vollkommen adiabatisch zu verfolgen. Das den Beginn und das Ende eines solchen Prozesses begleitende Einpendeln des Thermostatenreglers konnte mit einiger Übung in seinen Auswirkungen weit unter der Fehlergrenze von 0,5% gehalten werden.

II.) Die spezifischen Wärmen von Supremaxglas, Quarz und einigen reinen Metallen.

1.) Die spezifische Wärme von Supremaxglas.

Für die c_p -Messungen im flüssigen Zustand war es nötig, zunächst die spezifische Wärme von Supremaxglas zu ermitteln, aus dem die Meßgefäße für die flüssigen Metalle gefertigt waren. Die Messungen wurden als Differenzmessungen vorgenommen. Dazu diente ein Silberblock, der auf die inneren Dimensionen des Supremaxglasgefäßes zugearbeitet wurde. Es wurden erstens der freie Silberblock gemessen, in dem zur Isolation der Heizwendel und des Probenthermoelements lediglich die entsprechenden Glasröhrchen gesteckt waren, zweitens der Silberblock samt Glasgefäß. Aus der Differenz in den erhaltenen Wärmekapazitäten wurde die spezifische Wärme von Supremaxglas auf einfache Weise berechnet. Bei dieser Anordnung ist der Anteil des Supremaxglases an der Gesamtwärmekapazität nur ca 20%, daß bei einer Meßgenauigkeit von etwa 0,15% der Fehler in der spezifischen Wärme für Glas 0,8% wird. Die Werte für c_p sind in Tab. 2 angegeben und in Abb. 6 illustriert.

Bei der Messung einer unbekannten Metallprobe beträgt der Anteil des Glases nach Abzug des Wasserwertes 30 bis 50 %, was einen Fehler in den c_p -Werten der untersuchten Substanz von 0,3 - 0,5 % ergibt. Für Umwandlungswärmen sinkt der durchs Glas bedingte Fehler infolge des Überwiegens des Probenanteils an der Wärmekapazität unter die Grenze von 0,2%, sodaß sich dieser Fehler bei der Berechnung der Gesamtenthalpien bis in den flüssigen Zustand nicht bemerkbar macht. Messungen der wahren spezifischen Wärme wurden bisher nicht ausgeführt, sodaß ein Vergleich nicht möglich ist. Die vor längerer Zeit von KUBASCHEWSKI und WITTIG (10) mitgeteilten Wärmehalte liegen um etwa 4% niedriger.

Tab.2. Wahre spezifische Wärme von Supremaxglas und Quarz.

t	Glas	Quarz	t	Glas	Quarz	t	Glas
°C	J/°C,g	J/°C,g	°C	J/°C,g	J/°C,g	°C	J/°C,g
60	0,84	0,76	260	1,04	0,95	460	1,15
70	0,85	0,77	270	1,05	0,96	470	1,15
80	0,86	0,78	280	1,05	0,97	480	1,16
90	0,87	0,79	290	1,06	0,97	490	1,17
100	0,88	0,80	300	1,06	0,98	500	1,17
110	0,89	0,81	310	1,07	0,99	510	1,18
120	0,90	0,82	320	1,07	1,00	520	1,19
130	0,91	0,83	330	1,08	1,00	530	1,19
140	0,92	0,84	340	1,08	1,00	540	1,20
150	0,93	0,85	350	1,09	1,01	550	1,20
160	0,94	0,86	360	1,09	1,01	560	1,21
170	0,95	0,87	370	1,10	1,02	570	1,21
180	0,96	0,88	380	1,10	1,03	580	1,22
190	0,97	0,89	390	1,11	1,03	590	1,22
200	0,98	0,90	400	1,11	1,04	600	1,22
210	0,99	0,91	410	1,12		610	1,23
220	1,00	0,91	420	1,12		620	1,23
230	1,01	0,92	430	1,13		630	1,24
240	1,02	0,93	440	1,14		640	1,24
250	1,03	0,94	450	1,14		650	1,24

2.) Die spezifische Wärme von Quarz.

Für die Messungen an Arsen (s.S.23) wurde als Gefäßmaterial Quarz verwendet. Da sich diese Messungen nur bis 400°C erstrecken sollten, wurde Quarz nur bis zu dieser Temperatur gemessen, und zwar nach dem gleichen Differenzverfahren wie bei Supremaxglas. Außerdem stand uns ein mit Quarzstaub gefülltes und abgeschmolzenes Quarzgefäß in den zur Messung nötigen Dimensionen zur Verfügung. Diese Quarzprobe wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,5° pro Minute gemessen und stimmte mit dem nach dem Differenzverfahren gemessenen Quarzbecher, der mit 0,7° pro Minute aufgeheizt wurde, in den gefundenen c_p -Werten innerhalb der Fehlergrenze überein, die auch hier mit 0,8% angegeben werden muß. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt und in Abb.6 aufgezeichnet.

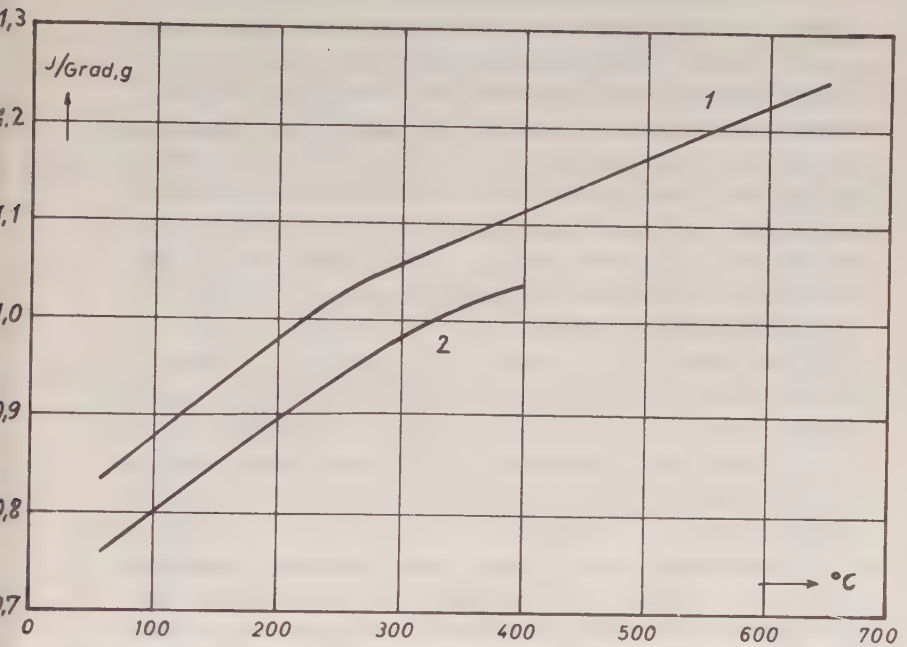


Abb.6. Wahre spezifische Wärme von Supremaxglas (1) und Quarz (2).

Wie aus Abb.6 ersichtlich, zeigt die spezifische Wärme von Quarz ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die von Supremaxglas, auch der leichte Knick der Kurve im Bereich von 280°C ist hier wie dort festzustellen. Der Absolutwert von c_p ist bei Quarz etwa 7% kleiner als bei Supremaxglas.

Hier sind c_p -Messungen von MOSER (11) ausgeführt worden, an kristallinem, brasilianischem Quarz. Diese Werte liegen um etwa 6% höher. Der Unterschied geht offenbar darauf zurück, daß verschiedene Quarzmaterien verwendet wurden.

3.) Die spezifische Wärme von Zinn.

Zur Berechnung der Bildungswärmen im System Sn-Sb (s.S.52) war die Kenntnis der spezifischen Wärme von Zinn bis in den flüssigen Zustand nötig, ferner waren in jüngster Zeit von HULTGREN (12) Untersuchungen an reinem Zinn mitgeteilt worden, bei dem c_p im flüssigen Zustand kurz über dem Schmelzpunkt mit steigender Temperatur von einem abnorm hohen Wert über ein Intervall von ca 200° auf den normalen Wert abfallen sollte. Er erklärte diesen Effekt damit, daß im flüssigen Zustand Assoziationen (cluster) existieren, die mit höherer Temperatur abgebaut werden.

Es war daher von Interesse, die spezifische Wärme von Zinn zu messen und auf diesen Temperaturgang hin zu überprüfen. Es wurde dazu eine Probe aus reinem Zinn (Merck, p.a., in Granalien) hergestellt. Die erhaltenen Werte für c_p und H sind in Tab.3 aufgezeichnet und in Abb.7 dargestellt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, stellten wir zwar einen Abfall in c_p fest, jedoch beträgt dieser nur etwa 20% des Wertes am Schmelzpunkt, während HULTGREN einen wesentlich stärkeren Abfall festgestellt hat. Wir haben unsere Werte mit denen von KELLEY (13) verglichen, welcher durch Mittelwertbildung über alle bisherigen Ergebnisse für die spezifische Wärme von Zinn folgende Formeln gefunden hat:

$$\begin{aligned} \text{fester Zustand: } c_p &= 4,42 + 6,30 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/o}_{K,g-At} = \\ &= 18,50 + 26,38 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J/o}_{K,g-At} \end{aligned}$$

$$\text{flüssiger Zustand: } c_p = 7,30 \text{ cal/o}_{K,g-At} = 30,57 \text{ J/o}_{K,g-At}$$

KELLEY's lineare Funktionen sind in Abb.7 zum Vergleich aufgetragen. KELLEY findet im festen Zustand etwa den gleichen Verlauf, jedoch liegen seine Werte 7% höher als unsere. Im flüssigen Zustand sind seine Werte wesentlich zu groß.

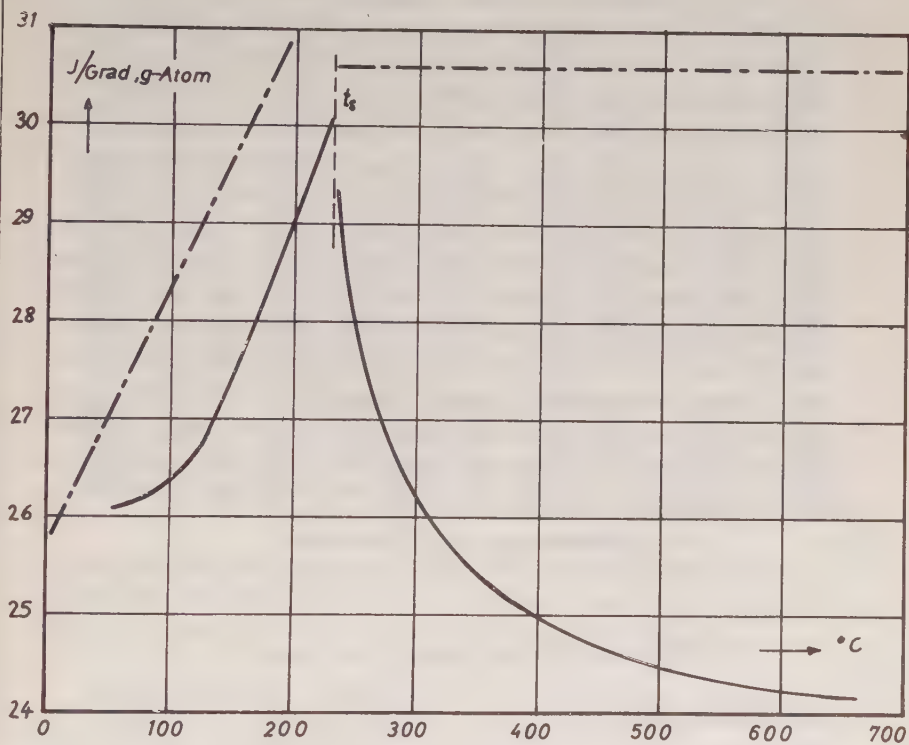


Abb.7. Wahre spezifische Wärme von Zinn (—) und Vergleich mit KELLEY (---).

Tab.3. Wahre spezifische Wärme und Enthalpie von Zinn.

t	c _p	H ₅₀ ^t	t	c _p	H ₅₀ ^t	t	c _p	H ₅₀ ^t
°C	J/°g-At	kJ/g-At	°C	J/°g-At	kJ/g-At	°C	J/°g-At	kJ/g-At
60	26,1	0,26	260	27,4	12,85	460	24,6	17,93
70	26,1	0,52	270	27,0	13,12	470	24,6	18,18
80	26,2	0,78	280	26,6	13,38	480	24,5	18,42
90	26,2	1,05	290	26,3	13,65	490	23,5	18,67
100	26,3	1,31	300	26,1	13,91	500	24,4	18,91
110	26,4	1,57	310	25,9	14,17	510	24,4	19,15
120	26,6	1,84	320	25,8	14,42	520	24,4	19,40
130	26,8	2,11	330	25,7	14,68	530	24,4	19,65
140	27,1	2,38	340	25,6	14,94	540	24,3	19,94
150	27,4	2,65	350	25,4	15,19	550	24,3	20,16
160	27,7	2,93	360	25,3	15,44	560	24,3	20,37
170	28,0	3,21	370	25,2	15,70	570	24,3	20,61
180	28,3	3,49	380	25,1	15,95	580	24,3	20,86
190	28,6	3,78	390	25,0	16,20	590	24,2	21,10
200	28,9	4,07	400	25,0	16,45	600	24,2	21,34
210	29,3	4,36	410	24,9	16,70	610	24,2	21,58
220	29,7	4,66	420	24,8	16,94	620	24,2	21,82
230	30,0	12,01	430	24,7	17,19	630	24,2	22,07
240	28,5	12,29	440	24,7	17,44	640	24,2	22,21
250	27,9	12,57	450	24,7	17,68	650	24,1	22,55
Schmelzwärme: 7,05 kJ/g-At								

4.) Die spezifische Wärme von Arsen.

a) Problemstellung.

Bei jüngsten Strukturuntersuchungen an den Elementen der fünften Gruppe des Periodensystems haben KLEMM, SPITZER und NIERMANN (14) bei Arsen im Temperaturbereich von 200-300°C eine Umwandlung höherer Ordnung festgestellt, die sich in Enthalpie, Gitterdimensionen, el. Leitfähigkeit und magnetischer Suszeptibilität bemerkbar machte.

Während sich die Kristalle des rhomboedrischen Arsens in Richtung der c-Achse linear mit der Temperatur ausdehnen, wird diese Linearität bei der a-Achse bei 220° durch eine plötzlich einsetzende wesentlich stärkere Ausdehnung unterbrochen. Von 260° ab wird die Ausdehnung rückläufig, die

Kristalle schrumpfen in Richtung der a-Achse, zuerst stark, dann schwächer, wobei sie den bei Zimmertemperatur gefundenen Wert erheblich unterschreiten.

In der Enthalpiekurve, die aufgrund von Messungen mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter ermittelt wurde, zeigte sich bei 210° eine Unterbrechung des linearen Anstiegs. Bei dieser Temperatur stieg die Enthalpie sprunghaft um 60 cal/g-At an. Oberhalb 210° war die Enthalpiekurve etwas nach unten durchgebogen.

Wir erhielten die Anregung, diesen Effekt hinsichtlich des Verhaltens der spezifischen Wärme in dem fraglichen Temperaturbereich zu untersuchen. Die zu untersuchende Arsenprobe wurde uns in einem Quarzgefäß eingeschmolzen zugesandt. Das Arsen war im Hochvakuum sublimiert. Das Quarzgefäß hatte die zur Messung in unserem Kalorimeter nötige Form. Zur Eichung des Quarzgefäßes, d.h. zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Quarz, wurden uns ein leeres und ein mit Quarzstaub gefülltes, abgeschmolzenes Quarzgefäß übersandt, deren Messung im vorigen Paragraphen beschrieben wurde.

Die Aufheizgeschwindigkeit im Kalorimeter betrug $0,8^{\circ}$ pro Minute. Sicherheitshalber wurde auch hier, wie bei allen anderen Messungen, unter Argon als Schutzgas gemessen.

Tab.4. Wahre spezifische Wärme und Enthalpie von Arsen.

t	c_p	H_{25}^t	t	c_p	H_{25}^t	t	c_p	H_{25}^t
$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}/^{\circ}\text{g-At}$	kJ/g-At	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}/^{\circ}\text{g-At}$	kJ/g-At	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}/^{\circ}\text{g-At}$	kJ/g-At
60	24,4	0,85	210	26,6	4,70	360	27,2	8,75
70	24,6	1,10	220	26,7	4,97	370	27,3	9,02
80	24,8	1,35	230	26,8	5,24	380	27,4	9,29
90	24,9	1,59	240	26,8	5,50	390	27,4	9,57
100	25,1	1,85	250	26,9	5,77	400	27,5	9,84
110	25,3	2,10	260	26,9	6,04			
120	25,4	2,35	270	26,9	6,31			
130	25,6	2,61	280	26,9	6,58			
140	25,7	2,87	290	27,0	6,85			
150	25,9	3,12	300	27,0	7,12			
160	26,0	3,38	310	27,0	7,39			
170	26,1	3,65	320	27,0	7,66			
180	26,2	3,91	330	27,1	7,93			
190	26,3	4,17	340	27,1	8,20			
200	26,4	4,43	350	27,2	8,47			

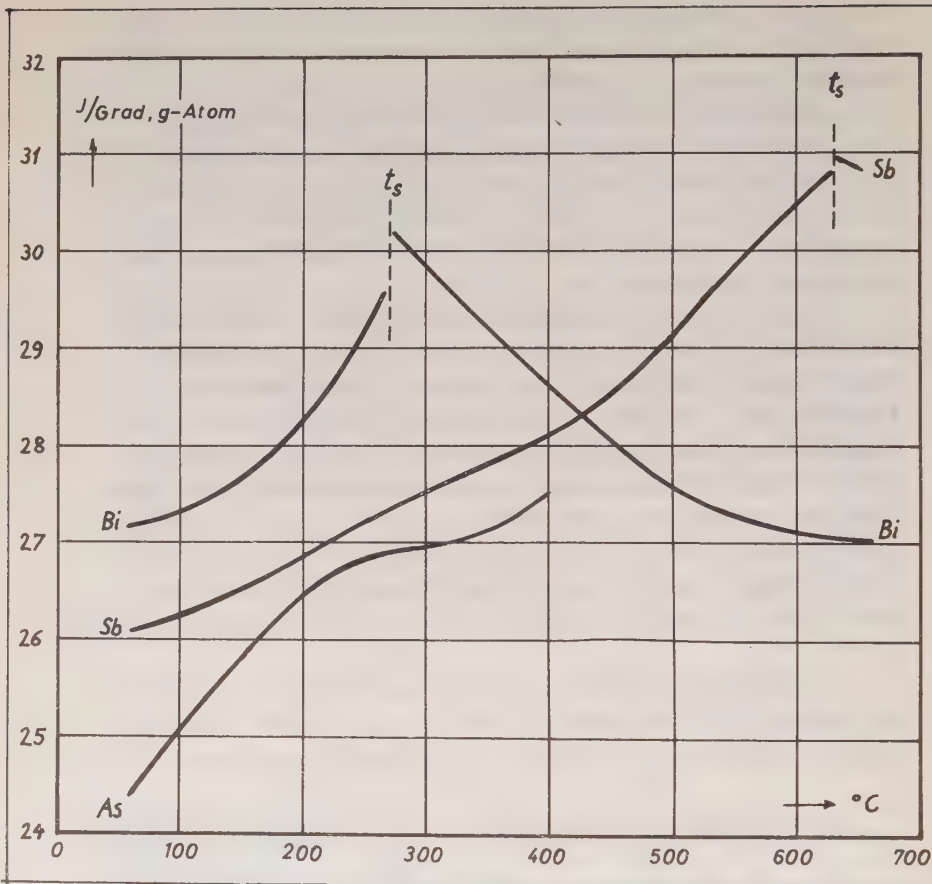


Abb.8. Wahre spezifische Wärme von Arsen, Antimon, Wismut.

Die erhaltenen c_p -Werte sind in Tab.4 angegeben und in Abb.8 aufgezeichnet. Wie man dem Kurvenverlauf entnimmt, wurde von uns keine derart ausgeprägte Umwandlung bestätigt, wie sie KLEMM und Mitarb. gefunden haben, wenn auch eine schwache Wölbung in dem fraglichen Temperaturbereich auf eine Umwandlung hindeutet. Es ist aber zu erwarten, daß die thermischen Eigenschaften wesentlich von der Vorbehandlung der Probe abhängen, und die Diskrepanz mit den von KLEMM

gefundenen Werten ist daher nicht erstaunlich. In späteren Versuchen soll die Abhängigkeit von der Temperdauer untersucht werden.

b) Vergleich unserer Werte mit anderen Autoren.

Zum Vergleich unserer Werte mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen anderer Autoren wählen wir die von KELLEY (13) angegebenen Werte als Bezugspunkte. Dazu mußte die von KELLEY zitierte Literatur gesichtet werden. Es wurden die Originalwerte der Ergebnisse aufgezeichnet (Tab. 6).

KELLEY hat aus den bisher recht spärlichen Ergebnissen - es sind alles Enthalpiemessungen - für die Enthalpie eine Formel errechnet, deren Sicherheit er mit 3% angibt:

$$\begin{aligned} H_T - H_{298} &= 5,23T + 1,11 \cdot 10^{-3} T^2 - 1658 \text{ cal/g-At} = \\ &= 21,88T + 46,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 6945 \text{ J/g-At} \end{aligned}$$

Daraus leitet er für c_p folgende Formel ab:

$$c_p = 5,23 + 2,22 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/o}_{K,g\text{-At}} = 21,90 + 9,30 \cdot 10^{-3} T \text{ J/o}_{K,g\text{-At}}$$

KELLEY's Werte sind in unserem Diagramm (Abb. 9) als Nulllinie, die Abweichungen der anderen Werte davon in Prozent dargestellt. Die von KELLEY zitierten Arbeiten sind in Tab. 5 chronologisch wiedergegeben und von uns ergänzt worden.

Tab. 5. Arbeiten über Arsen.

- 1) A. AVOGADRO, Ann. chim. phys. 57, 1834, 113
- 2) V. REGNAULT, Ann. Phys. 62, 1844, 50
- 3) E. NEUMANN, Ann. Phys. 126, 1865, 123
- 4) A. BETTENDORFF, A. WÜLLNER, Ann. Phys. 133, 1868, 293
- 5) A. WIGAND, Ann. Phys. ser. 4, 22, 1907, 61
- 6) R. EWALD, Ann. Phys. ser. 4, 44, 1914, 1213
- 7) P. N. LASCHTSCHENKO, Jour. Chem. Soc. 121, 1922, 972
- 8) C. T. ANDERSON, Jour. Am. Chem. Soc. 52, 1930, 2296
- 9) W. KLEMM, H. SPITZER, N. NIERMANN, Angew. Chem. 72, 1960, 985

Tab.6.Vergleich der Ergebnisse für Arsen.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	H_t^t	H_{25}^t
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
unsere Messungen	ad.		100		25,1		1,85
			200		26,4		4,44
			300		27,0		7,12
			400		27,5		9,84
1) AVOGADRO	M.	25	100	25,4			1,91
2) REGNAULT	Abk.	20	100	28,4			2,13
3) NEUMANN	M.	100	536	25,8		11,25	13,11
4) BETTENDORFF, WÜLLNER	M.	20	70	26,0		1,30	1,95
5) WIGAND	E.	0	100	25,8		2,58	1,93
6) EWALD	M.	1	55	24,3		1,31	0,72
		0	-77	23,1		-1,78	-2,39
		-80	-191	19,4		-2,15	-4,68
7) LASCHTSCHENKO	M.	12	173				5,07
		.	196				5,38
		.	216				5,70
		.	250				6,43
		.	258				6,55
		.	300				7,51
		.	308				7,60
		.	317				8,00
		.	332				8,13
		.	354				8,34
		.	376				8,74
		.	400				9,34
		.	414				10,34
		.	435				10,68
		.	450				10,69
		.	475				11,56
		.	538				13,50
		.	595				15,54
		.	628				16,40
		.	654				17,63
		.	682				17,80
		.	714				19,13
		.	738				19,30
		.	750				22,40
		.	775				23,00
		.	822				23,65
8) ANDERSON	ad.		-216		10,1		
			-212		10,3		
			-203		12,1		
			-192		15,0		
			-188		14,8		
			-182		15,5		
			-175		16,3		
			-158		18,8		
			-145		19,4		
			-133		20,1		
			-118		20,9		
			-99		21,5		

Fortsetzung der Tab.6

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
			-71		22,8		
			-61		23,2		
			-46		23,4		
			-30		24,0		
			-14		24,2		
			-5		24,0		
			0		24,1		
			+13		24,5		
			19		24,7		
9) KLEMM, SPITZER, NIERMANN	E.	0	100	24,9			1,87
		.	200	25,1			4,39
		.	300	25,9			7,12
		.	400	25,9			9,70
		.	600	26,2			15,08
		.	800	26,9			20,85

Abkürzungen in der Rubrik "Methode": M Mischungsverfahren, Abk. Abkühlungsmethode, E. Eiskalorimeter, ad. Adiabatische Aufheizmethode.

$\bar{c}_p$ mittlere spezifische Wärme für Erwärmung von t_0 auf t $^{\circ}\text{C}$

c_p wahre spezifische Wärme bei t $^{\circ}\text{C}$

$H_{t_0}^t, H_{25}^t$ Enthalpie für Erwärmung von t_0 bzw. 25° auf t $^{\circ}\text{C}$

Unsere c_p -Werte weichen von der KELLEY-Geraden maximal 2,2% ab. Bei den Enthalpiewerten weicht LASCHTSCHENKO bei niederen Temperaturen bis zu 33% nach zu großen Werten von der KELLEY-Geraden ab und gelangt erst ab etwa 300°C in den Wertebereich der übrigen Autoren. Ab 360° bewegen sich seine Werte in einem Raum zwischen 0 und 6 %, wobei sie untereinander Streuungen bis 5% aufweisen. KELLEY's Enthalpiewerte nähern sich von einer anfänglichen Diskrepanz von -1% bei höheren Temperaturen recht gut an unsere Werte an. Sehr befriedigend ist die Übereinstimmung mit den von KLEMM und Mitarb. mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter ge-

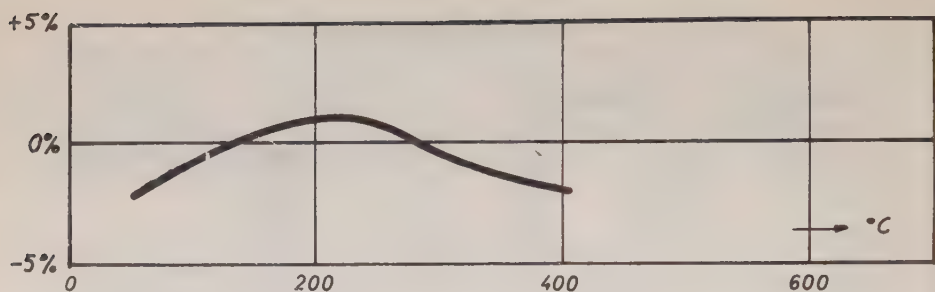


Abb.9a. Abweichungen unserer c_p -Werte für Arsen von Kelley.

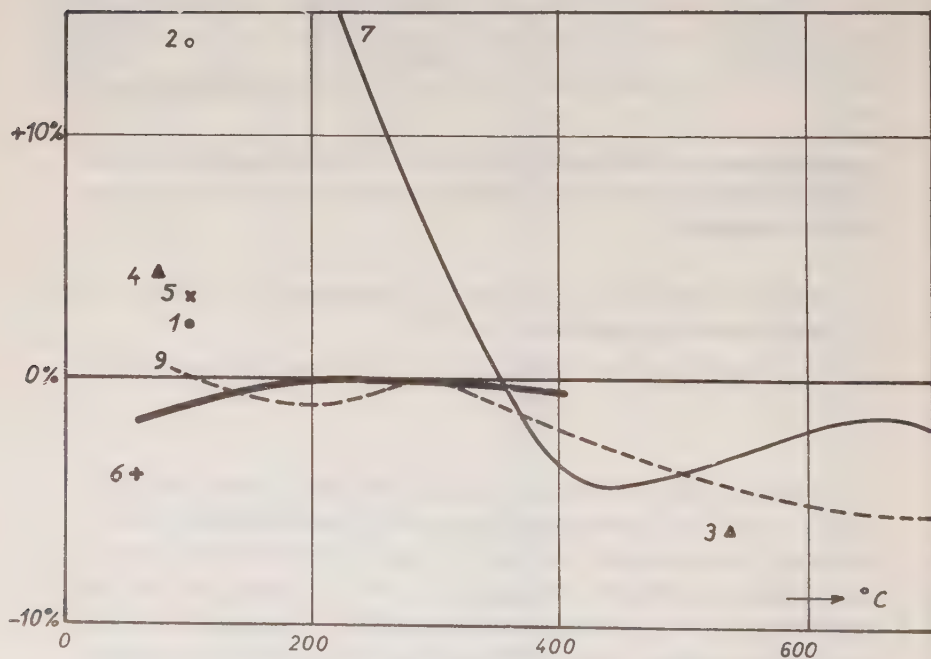


Abb.9b. Abweichungen der von verschiedenen Autoren gefundenen H -Werte für Arsen von Kelley.

fundenen Werten innerhalb von 1%. WIGAND's ebenfalls mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter bestimmter Wert zeigt mit +3,5% eine für dieses Verfahren unverständlich große Abweichung, die möglicherweise durch die Substanz bedingt ist. Bei den übrigen Autoren handelt es sich um Einzelwerte im Bereich von 100°, die bis auf diejenigen von REGNAULT mit unseren innerhalb der Grenzen von +4% übereinstimmen.

5.) Die spezifische Wärme der Metalle Antimon und Wismut.

a) Problemstellung.

Im Anschluß an die Untersuchungen an Arsen war es für uns von Interesse, das thermische Verhalten der dem Arsen in der fünften Gruppe des Periodensystems benachbarten Metalle Antimon und Wismut zu untersuchen, auch im Hinblick auf die weiter unten mitzuteilenden Messungen am Legierungssystem Bi-Sb, das als Beispiel der Anwendbarkeit unseres Verfahrens zur Bestimmung von Bildungswärmen in Bereichen, die lösungskalorimetrisch nicht leicht zugänglich sind, untersucht werden sollte.

KUBASCHEWSKI (15) hatte postuliert, daß die B-Metalle in einer Reihe zunehmend kovalenter Bindung geordnet werden können. In dieser Reihe enthält Bi wesentlich geringere Anteile kovalenter Bindung als Sn, während Sb höhere Anteile haben sollte. Es war nachzuprüfen, ob der Assoziationseffekt von Sn durch diesen Anteil der kovalenten Bindung bedingt ist. Es zeigte sich, daß bei Bi tatsächlich kein so großer Effekt auftritt, Sb konnte nicht so weit gemessen werden, um dies zu erklären.

Bi hat einen höheren Anfangswert als Sn, fällt aber dafür nicht so steil ab, erreicht also auch im flüssigen Zustand einen etwas höheren Wert als Sn. Der Anfangswert der spezifischen Wärme von flüssigem Sb liegt noch etwas höher als bei Bi. Wir vermuten daher, daß die von KUBASCHEWSKI aus der Dissoziationswärme im gasförmigen Zustand abgeleitete Reihenfolge die Verhältnisse im flüssigen Zustand nicht rich-

Tab.8. Wahre spezifische Wärme und Enthalpie von Wismut.

t	c _p	H ₅₀ ^t	t	c _p	H ₅₀ ^t	t	c _p	H ₅₀ ^t
°C	J/°g-At	kJ/g-At	°C	J/°g-At	kJ/g-At	°C	J/°g-At	kJ/g-At
60	27,2	0,27	260	29,4	5,87	460	27,9	11,66
70	27,2	0,54	270	29,5	6,16	470	27,8	11,93
80	27,2	0,82	280	30,0	6,47	480	27,7	12,21
90	27,2	1,09	290	30,0	6,76	490	27,6	12,49
100	27,3	1,36	300	29,9	7,06	500	27,5	12,76
110	27,3	1,63	310	29,8	7,36	510	27,4	13,03
120	27,4	1,91	320	29,6	7,65	520	27,4	13,31
130	27,5	2,18	330	29,5	7,95	530	27,3	13,58
140	27,6	2,46	340	29,4	8,24	540	27,3	13,85
150	27,7	2,74	350	29,3	8,53	550	27,2	14,12
160	27,7	3,01	360	29,1	8,82	560	27,3	14,43
170	27,8	3,29	370	29,0	9,11	570	27,2	14,70
180	28,0	3,57	380	28,9	9,40	580	27,2	14,97
190	28,2	3,85	390	28,8	9,68	590	27,2	15,24
200	28,4	4,14	400	28,7	9,97	600	27,1	15,51
210	28,5	4,42	410	28,6	10,26	610	27,1	15,78
220	28,6	4,71	420	28,5	10,54	620	27,1	16,06
230	28,8	5,00	430	28,3	10,82	630	27,1	16,32
240	28,9	5,28	440	28,2	11,10	640	27,0	16,59
250	29,1	5,58	450	28,0	11,38	650	27,0	16,87

Schmelzwärme: 11,36 kJ/g-At

die Genauigkeitsbestimmenden Unsicherheiten in Wasserwert und Wärmekapazität der Supremaxglasbecher wegfallen, sind die erhaltenen Werte für die Schmelzwärme innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1% genau. Dabei ist der durch die Extrapolation der c_p-Werte zum genauen Schmelzpunkt eingehende Fehler in c_p von 1% berücksichtigt.

b) Vergleich der für Sb erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten anderer Autoren.

KELLEY gibt für Sb folgende Formeln an:

$$\text{fester Zustand: } H_T - H_{298} = 5,51T + 0,87 \cdot 10^{-3} T^2 - 1720 \text{ cal/g-At}$$

$$= 23,08T + 3,64 \cdot 10^{-3} T^2 - 7200 \text{ J/g-At}$$

$$\begin{aligned} c_p &= 5,51 + 1,74 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal/}^\circ\text{K, g-At} = \\ &= 23,08 + 7,28 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J/}^\circ\text{K, g-At} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{flüssiger Zustand: } H_T - H_{298} &= 7,50T + 1,94 \quad \text{cal/g-At} = \\ &= 31,35T + 8,12 \quad \text{J/g-At} \end{aligned}$$

$$c_p = 7,50 \text{ cal/}^\circ\text{K, g-At} = 31,35 \text{ J/}^\circ\text{K, g-At}$$

$$\text{Schmelzwärme: } H^S = 4740 \text{ cal/g-At} = 19,85 \text{ kJ/g-At}$$

Er schreibt ihnen eine Genauigkeit von 1% zu. Diese Werte bilden wieder die Nulllinie unseres Diagramms (Abb. 10). Die gesichtete Literatur ist in Tab. 9 chronologisch zitiert. Die genauen Ergebnisse der Autoren finden sich mit Angabe der Meßmethode in Tab. 10. Ein Großteil der Messungen erstreckt sich auf 100°C (Tab. 11).

Wahre spezifische Wärmen wurden außer von uns nur von GAEDE gemessen. Seine Werte liegen um etwa 1,5% tiefer als unsere. Unsere Übereinstimmung mit KELLEY ist nur im Bereich von 200 - 500 ° zufriedenstellend. Bei niedrigeren und höheren Temperaturen liegen KELLEY's Werte bis zu 5% zu tief. Der von KELLEY für den flüssigen Zustand ermittelte Wert liegt hingegen um 2,5% zu hoch.

Unter den Enthalpiewerten finden wir die beste Übereinstimmung (durchschnittlich 1%) mit KLEMM (Biskalorimeter), wenn auch die Temperaturabhängigkeit nicht ganz die gleiche ist. Teilweise gute Übereinstimmung finden wir mit den Werten von SCHÜBEL (bis 400° durchschnittlich 0,4%, maximale Abweichung 1%) und AWBERRY u. GRIFFITHS (bis 500° durchschnittlich 0,8%, maximale Abweichung 1,6%).

Lediglich gleiche Tendenzen sind teilweise und nur bei Außerachtlassung von Schwankungen um ±1% noch bei UMINO, BOTTENA u. JAEGER (bis 360°) festzustellen. Die Ergebnisse der übrigen Autoren geben dagegen einen völlig falschen Eindruck vom Gesamtverhalten der spezifischen Wärmen.

Tab.9.Chronologische Übersicht der Arbeiten über Antimon.

- 1) V.REGNAULT, Ann.Phys. 62,1844,50
- 2) E.BEDE, Fortschr.Physik 11,1855,379
- 3) H.KOPP, Phil.Trans.Roy.Soc.London ser.A,155,1865,71
- 4) R.BUNSEN, Ann.Phys. 141,1870,1
- 5) L.LORENZ, Ann.Phys. 13,1881,422
- 6) L.FEBAL,H.JAHN, Ann.Phys. 27,1886,584
- 7) A.NACCARI, Atti Torino 23,1887-8,17
- 8) L.SCHÜZ, Ann.Phys. 46,1892,177
- 9) W.GAEDE, Phys.Z. 4,1902-3,105
- 10) H.JOHN, Viertelj.d.Naturf.Ges.Zürich 53,1908,186
A.SAPOSCHNIKOW, Jour.Russ.Chem.Soc. 41,2;1909,1708
- 11) H.SCHIMPF, Z.Phys.Chem. 71,1910,257
M.LEWIN?H.SCHOTTKY, Metall u.Erz,Ferrum 10,1913,193
P.N.LASCHTSCHENKO, Jour.Russ.Chem.Soc. 46,1914,311
- 12) R.EWALD, Ann.Phys. ser.4,44,1914,1213
- 13) P.SCHÜBEL, Z.anorg.Chem. 87,1914,81
- 14) F.WÜST,A.MEUTHEN,R.DURRER, Forsch.Ingenieurw. 204,1918
- 15) R.DURRER, Phys.Z. 19,1918,86
- 16) J.A.LINNAVUORI, Soc.Sci.Fennica 1,10,1922-3
- 17) J.H.AWBERRY,E.GRIFFITHS, Proc.Phys.Soc.London 38,1926
- 18) S.UMINO, Sci.Repts.Tôhoku Imp.Univ.ser.1,15,1926,597
- 19) E.STEPHENS,E.J.EVANS, Phil.Mag.ser.7,7,1929,161
- 20) C.T.ANDERSON, Jour.Am.Chem.Soc. 52,1930,2712
- 21) J.A.BOTTEMA,F.M.JAEGER, Proc.Acad.Sci.Amsterdam 35,1932
- 22) T.J.POPPEMA,F.M.JAEGER, Proc.Acad.Sci.Amsterdam 38,1935
- 23) W.KLEMM,H.SPITZER,N.NIERMANN, Angew.Chem. 72,1960,985

Die von den obigen Arbeiten mit keiner Nummer versehenen
waren uns nicht zugänglich.

Nur Schmelzwärmen :

- RIEHNOW, Metall u. Erz 38,1941,32
F.E.WITTIG, Z.Elektrochem. 54,1950,288
O.KUBASCHEWSKI, Z.Elektrochem. 54,1950,275

Tab.10. Vergleich der Ergebnisse für Antimon.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^s
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
unsere Messungen	ad.		100		26,3		1,91	19,88
			200		26,9		4,57	
			300		27,5		7,29	
			400		28,1		10,07	
			500		29,1		12,93	
			600		30,5		15,92	
			650		30,8		37,34	
1) REGNAULT	Abk.	20	100	32,4			2,43	
2) BEDE	M.	13	106	24,8			2,01	
		15	175	25,5			3,82	
		12	209	25,9			4,77	
3) KOPP	M.	17	45	25,7			0,51	
4) BUNSEN	E.	20	100	25,2			1,89	
5) LORENZ	Abk.	20	-20	26,3			-1,18	
		.	80	26,4			1,45	
		.	130	25,8			2,71	
6) PEBAL, JAHN	E.	0	33	25,1			0,20	
		0	-21	24,6			-1,15	
		-21	-76	25,3			-2,52	
7) NACCARI	M.	14	100	25,5			1,91	
		15	172	25,6			3,76	
		17	248	25,9			5,78	
		16	321	26,3			7,78	
8) SCHÜZ	M.	20	100	25,8			1,94	
		20	-78	26,2			-2,70	
9) GAEDE	ad.		17		25,6			
			33		25,8			
			47		25,9			
			62		26,0			
			77		26,1			
			92		26,2			
10) JOHN	M.	18	100	25,4			1,90	
		.	202	25,5			4,51	
		.	303	25,6			7,11	
		.	404	25,7			9,74	
		.	500	25,7			12,20	
		.	600	25,9			14,90	
11) SCHIMPF	M.	17	100	25,6			1,92	
		.	-79	24,6			-2,56	
		.	-190	23,0			-4,94	
12) EWALD	M.	0	55	29,2			0,98	
		0	-78	28,3			-2,84	
		-79	-192	26,0			-5,54	
13) SCHÜBEL	M.	18	100	25,7			1,93	
		.	300	26,3			7,23	

Fortsetzung der Tab.10.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^S
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
		18	400	26,8			10,06	
		.	506	32,5			15,64	
		.	593	28,7			16,88	
14) WÜST, MEUTHEN, DURRER	E.	0	100			2,82	2,11	19,80
		.	200			5,21	4,50	
		.	300			8,37	7,66	
		.	400			10,49	9,78	
		.	500			13,40	12,69	
		.	600			16,43	15,72	
		.	700			39,35	38,64	
		.	800			41,40	40,69	
15) DURRER	M.	16	100	25,4			1,91	
16) LINNAVUORI	M.	20	100	25,7			1,93	
17) AWBERRY, GRIFFITHS	M.	17	176			4,23	4,02	12,40
		.	372			9,22	9,01	
		.	453			11,80	11,59	
		.	592			14,82	14,61	
		.	638			29,90	29,69	
		.	650			31,10	30,89	
		.	755			38,75	38,54	
18) UMINO	M.	0	100			2,48	1,86	20,7
		.	200			5,02	4,40	
		.	300			7,55	6,93	
		.	400			10,33	9,71	
		.	500			12,94	12,32	
		.	600			15,80	15,18	
		.	700			39,32	38,70	
		.	800			43,00	42,38	
19) STEPHENS, EVANS	i.U.	18	100	25,8			1,94	
20) ANDERSON	ad.		-207		16,4			
			-204		17,1			
			-198		18,2			
			-187		19,3			
			-180		19,7			
			-169		20,9			
			-159		21,9			
			-146		22,4			
			-133		22,7			
			-115		23,5			
			-104		23,8			
			-91		24,0			
			-80		24,3			
			-71		24,4			
			-59		24,6			
			-46		24,7			
			-33		24,9			

Fortsetzung der Tab.10.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^s
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
			-20 -9 +5 20		24,8 24,9 25,3 25,4			
21) BOTTEMA, JAEGER	M.	0	233 325 386 411 425 440			6,05 8,51 9,75 11,05 11,23 11,74	5,40 7,86 9,10 10,40 10,58 11,09	
22) POPPEMA, JAEGER	M.	0	20 305 411 418 100 203 424 511 574 361 381	25,4 26,1 26,6 26,6 25,6 25,8 26,6 27,2 27,6 26,3 26,4			7,30 10,27 10,46 1,92 4,59 10,60 13,22 15,16 8,83 9,04	
23) KLEMM,SPITZER, NIERMANN	E.	0 . .	100 300 600	25,7 26,4 26,9			1,93 7,25 15,47	20,20
RICHNOW								10,51
WITTIG								19,2
KUBASCHEWSKI								19,2

Abkürzungen in der Rubrik "Methode": M. Mischungsmethode,
E. Biskalorimeter, i.U. isothermes Umwandlungskalorimeter,
Abk. Abkühlungsmethode, ad. adiabatische Aufheizmethode.

$\bar{c}_p$ mittlere spezifische Wärme für Erwärmung von t_0 auf t $^{\circ}\text{C}$

c_p wahre spezifische Wärme bei t $^{\circ}\text{C}$

$H_{t_0}^t, H_{25}^t$ Enthalpie für Erwärmung von t_0 bzw. 25° auf t $^{\circ}\text{C}$

H^s Schmelzwärme

Tab.11.Abweichungen der bei 100° gemessenen
Enthalpien von KELLEY für Antimon.

REGNAULT.....	+28,5 %
BUNSEN.....	0,0 %
SCHÜZ.....	+ 2,6 %
DURRER.....	+ 1,0 %
LINNAVUORI.....	+ 2,1 %
STEPHENS, EVANS.....	+ 2,6 %

Unsere Übereinstimmung mit denjenigen Autoren, die das BUNSEN'sche Biskalorimeter verwendeten, ist recht gut (bis 1%), lediglich WÜST, MEUTHEN, DURRER finden einen stark abweichenden Verlauf, der für diese Methode ungewöhnlich ist.

Der Vergleich der Schmelzwärmen findet sich in Tab.12. Hier sind zwei Gruppen deutlich zu unterscheiden. In der ersten stimmen wir mit WÜST, MEUTHEN, DURRER und mit KELLEY innerhalb 0,4% überein, der von KUBASCHEWSKI als am wahrscheinlichsten angenommene Wert liegt um 3,4% niedriger als der unsere. In der zweiten Gruppe finden RICHNOW und AWBERRY, GRIFFITHS eine rund halb so große Schmelzwärme.

Tab.12.Abweichungen der Schmelzwärmen von Antimon
von unserem Wert.

WÜST, MEUTHEN, DURRER	- 0,4 %
AWBERRY, GRIFFITHS.....	-37,6 %
UMINO.....	+ 4,2 %
KLEMM, SPITZER, NIERMANN.....	+ 1,5 %
RICHNOW.....	- 47,1 %
WITTIG.....	- 3,4 %
KUBASCHEWSKI.....	- 3,4 %
KELLEY.....	- 0,1 %

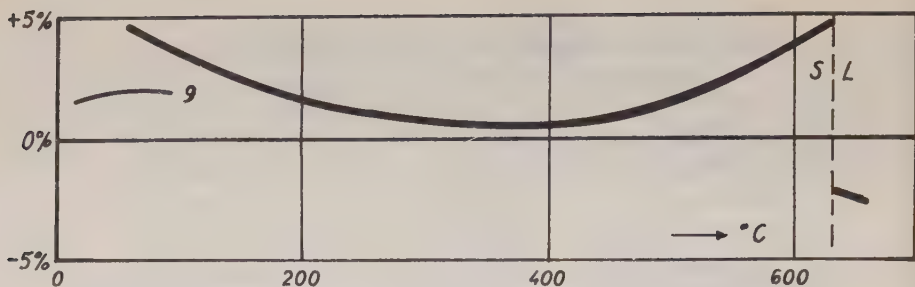


Abb.10a. Abweichungen der von verschiedenen Autoren gefundenen c_p -Werte für Antimon von Kelley.

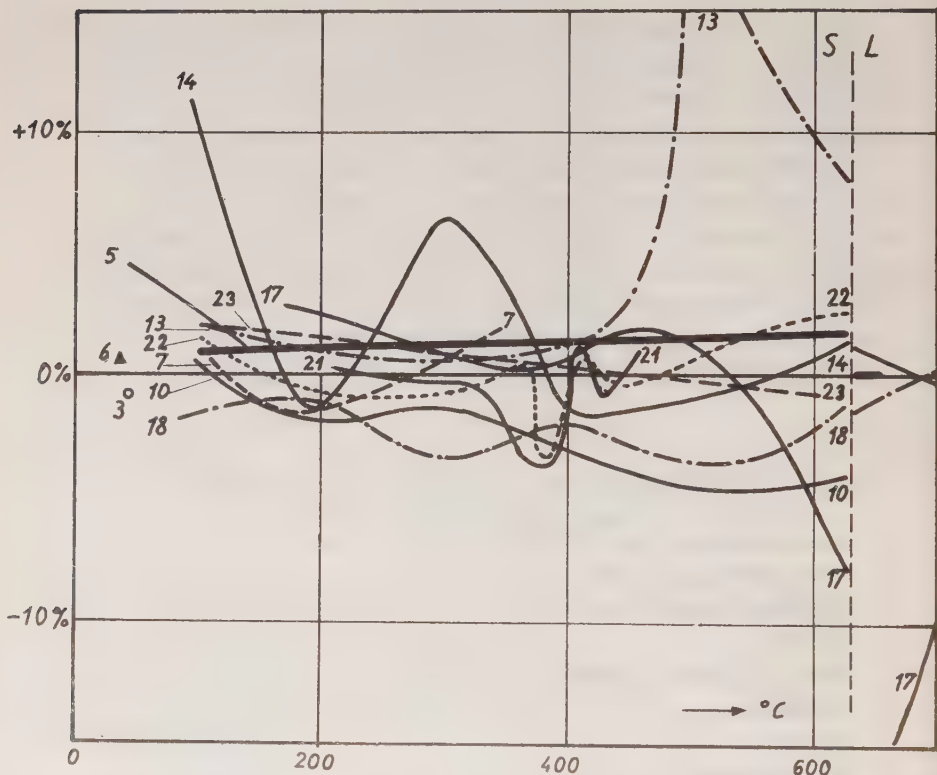


Abb.10b. Abweichungen der von verschiedenen Autoren gefundenen H -Werte für Antimon von Kelley.

c) Vergleich der für Bi erhaltenen Ergebnisse mit den Werten anderer Autoren.

Die KELLEY-Formeln für Bi lauten :
fester Zustand:

$$H_T - H_{298} = 4,49T + 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 - 1579 \text{ cal/g-At} =$$

$$= 18,80T + 11,31 \cdot 10^{-3} T^2 - 6605 \text{ J/g-At}$$

$$c_p = 4,49 + 5,40 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/o}_{K,g\text{-At}} =$$

$$= 18,80 + 22,62 \cdot 10^{-3} T \text{ J/o}_{K,g\text{-At}}$$

flüssiger Zustand:

$$H_T - H_{298} = 7,50T + 50 \text{ cal/g-At} =$$

$$= 31,40T + 209,3 \text{ J/g-At}$$

$$c_p = 7,50 \text{ cal/o}_{K,g\text{-At}} = 31,40 \text{ J/o}_{K,g\text{-At}}$$

Schmelzwärme: $H^S = 2470 \text{ cal/g-At} = 10,36 \text{ kJ/g-At}$

KELLEY schreibt seinen Formeln für den festen Zustand einen Fehler von 1 %, für den flüssigen Zustand einen Fehler von 2 % zu.

Die durchgesehene Literatur wurde in Tab.13 chronologisch zusammengestellt, die Ergebnisse der Autoren wurden mit Angabe des von ihnen verwendeten Verfahrens in Tab.14 verzeichnet.

Unter den Autoren, die wahre spezifische Wärmen gemessen haben, zeigen JAEGER, DIESELHORST und CARPENTER, HARLE in ihren Ergebnissen für c_p den gleichen Kurvenverlauf, wobei die Werte der letzteren Autoren - bis auf den Bereich des Schmelzpunktes, wo ihre Proben vermutlich wegen Verunreinigung schon unterhalb des richtigen Schmelzpunktes flüssig wurden - ungefähr auf 2 % mit unseren übereinstimmen, im Bereich der flüssigen Phase sogar auf 0,7 %. JAEGER, DIESELHORST finden um etwa 4 % zu niedrige Werte.

Tab.13. Chronologische Übersicht der Arbeiten über Wismut.

- 1) V. REGNAULT, Ann. Phys. 62, 1844, 50
- 2) C. C. PERSON, Ann. Phys. 70, 1847, 300
Ann. Phys. 76, 1849, 426
- 3) E. BEDE, Fortschr. Physik 11, 1855, 379
- 4) H. KOPP, Phil. Trans. Roy. Soc. London ser. A, 155, 1865, 71
- 5) L. LORENZ, Ann. Phys. 13, 1881, 422
- 6) L. SCHÜZ, Ann. Phys. 46, 1892, 177
- 7) W. VOIGT, Ann. Phys. 49, 1893, 709
- 8) W. JAEGER, H. DIESELHORST, Wiss. Abh. techn. Reichs. 3, 1900
- 9) N. STÜCKER, Sitzb. Kaiserl. Akad. Wiss. Wien 114, 1905, 657
- 10) H. JOHN, Viertelj. Naturf. Ges. Zürich 53, 1908, 186
A. SAPOSCHNIKOW, Jour. Russ. Chem. Soc. 41, 2; 1909, 1708
- 11) H. SCHIMPF, Z. Phys. Chem. 71, 1910, 257
M. LEWIN, H. SCHOTTKY, Metall u. Erz, Ferrum 10, 1913, 193
- 12) R. EWALD, Ann. Phys. ser. 4, 44, 1914, 1213
- 13) P. SCHÜBEL, Z. anorg. Chem. 87, 1914, 81
- 14) F. WÜST, A. MEUTHEN, R. DURRER, Forsch. Ingenieurw. 204, 1918
- 15) I. IITAKA, Sci. Repts. Tōhōku Imp. Univ. 8, 1919, 99
- 16) J. H. AWBERRY, E. GRIFFITHS, Proc. Phys. Soc. London 38, 1926
- 17) S. UMINO, Sci. Repts. Tōhōku Imp. Univ. ser. 1, 15, 1926, 597
- 18) C. DRUCKER, Z. phys. Chem. 130, 1927, 673
- 19) E. ADINOLFI, Atti acad. Lincei 8, 1928, 381
- 20) C. T. ANDERSON, Jour. Am. Chem. Soc. 52, 1930, 2712
- 21) L. G. CALPENTER, T. F. HARLE, Proc. Roy. Soc. London A, 136, 1932
- 22) O. KUBASCHEWSKI, G. SCHRAG, Z. Elektrochem. 46, 1940, 675
- 23) W. OELSEN, Arch. Eisenhüttenw. 26, 1955, 253

Die von den obigen Arbeiten mit keiner Nummer versehenen waren uns nicht zugänglich.

Nur Schmelzwärmen :

MAZZOTTO, Atti Torino 17/III, 1882

E. ZALESINSKI, R. ZULINSKI, Bull. intern. akad. pol. A, 479, 1928

O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. 54, 1950, 275

Tab.14.Vergleich der Ergebnisse für Wismut.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^s
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
unsere Messungen	ad.		100		27,3		1,96	11,36
			200		28,4		4,74	
			300		29,9		19,02	
			400		28,7		21,93	
			500		27,5		24,72	
			600		27,1		27,47	
			650		27,0		28,82	
1) REGNAULT	Abk.	20	100	32,6			2,45	
2) PERSON	Abk.	280	370	30,7		2,76	20,35	11,06
3) BEDE	M.	9	102	26,1			2,01	
4) KOPP	M.	30	48	26,7			0,61	
5) LÖRENZ	Abk.	0	-20	26,4			-1,19	
		.	80	26,8			1,48	
		.	130	27,0			2,84	
6) SCHÜZ	M.	20	100	27,5			2,06	
		.	-78	26,3			-2,71	
7) VOIGT	M.	15	100	26,3			1,97	
8) JAEGER, DIESELHORST	el.A.		18		25,5			
			100		26,5			
9) STÜCKER	M.	20	100	26,5			1,99	
		.	150	27,6			3,45	
		.	200	30,1			5,27	
		.	250	32,5			7,31	
10) JOHN	M.	18	46	25,8			0,54	
		.	77	25,9			1,35	
		.	104	26,0			2,05	
		.	114	25,8			2,30	
		.	153	25,7			3,29	
11) SCHIMPF	M.	17	100	26,5			1,99	
		.	-79	25,0			-2,60	
		.	-190	24,1			-5,18	
12) EWALD	M.	0	55	25,7			0,77	
		0	-78	24,3			-2,50	
		-79	-190	21,9			-4,97	
13) SCHÜBEL	M.	18	100	26,3			1,97	
		.	198	26,5			4,58	
		.	253	27,0			6,15	
14) WÜST, MEUTHEN, DURRER	E.	0	100			2,89	2,17	10,23
		.	200			5,53	4,81	
		.	265			7,63	6,91	

Fortsetzung der Tab.14.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^S
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
		0	275			16,95	16,23	
		.	300			17,64	16,92	
		.	400			20,80	20,08	
		.	500			23,60	22,88	
		.	600			26,88	26,16	
		.	700			30,52	29,80	
		.	800			33,73	33,01	
15) IITAKA	M.	20	107	26,3			2,16	10,72
		.	194	26,9			4,55	
		.	247	27,0			5,99	
		.	304			18,7	18,6	
		.	364			20,4	20,3	
		.	434			22,6	22,5	
		.	509			24,9	24,8	
		.	571			27,0	26,9	
16) AWBERRY, GRIFFITHS	M.	15	150			3,59	3,33	11,38
		.	195			4,73	4,47	
		.	206			5,76	5,50	
		.	240			6,09	5,83	
		.	254			6,03	5,77	
		.	279			19,06	18,80	
		.	306			18,23	17,97	
		.	327			19,70	19,44	
		.	376			20,45	20,19	
17) UMINO	M.	0	100			2,50	1,90	12,03
		.	200			5,41	4,81	
		.	300			20,73	20,14	
		.	400			24,00	23,40	
		.	500			27,26	26,66	
		.	600			30,55	29,95	
18) DRUCKER	x)		-1		25,4			
			+16		26,1			
			46		23,1			
			77		23,5			
			104		21,9			
			109		22,8			
			114		21,9			
			119		24,5			
			153		25,4			
19) ADINOLFI	E.	20	100	25,1			1,88	
20) ANDERSON	ad.		-212		19,4			
			-211		20,0			
			-210		20,3			
			-202		21,1			
			-199		21,8			
			-162		22,9			

Fortsetzung der Tab.14.

Autor	Meth.	t_0	t	$\bar{c}_p$	c_p	$H_{t_0}^t$	H_{25}^t	H^s
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	J/g-At	J/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At	kJ/g-At
			-152		23,8			
			-138		24,4			
			-126		24,1			
			-113		24,4			
			-101		24,6			
			-96		24,7			
			-85		24,8			
			-74		25,0			
			-64		25,0			
			-54		25,1			
			-15		24,6			
			-7		25,4			
			0		25,5			
			+12		25,7			
			22		25,5			
			25		25,6			
21) CARPENTER, HARLE	i.v.		33		26,0			
			100		26,6			
			155		27,5			
			205		27,9			
			233		28,7			
			249		29,7			
			262		40,3			
			265		49,6			
			267		62,6			
			268		108,6			
			272		30,2			
			285		30,1			
			327		29,8			
			371		29,3			
22) KUBASCHEWSKI, SCHRAG	M.	23	200	26,6			4,65	
		.	250	28,0			6,30	
		.	300	67,0			18,42	
		.	350	61,9			20,10	
		.	400	58,4			21,92	
		.	450	60,9			25,90	
		.	500	53,6			25,47	
23) OELSEN	Abk.	100	400			19,2	21,2	11,39
MAZZOTTO								10,8
ZALESINSKI, ZULINSKI								9,72
KUBASCHEWSKI								10,85

Zu Tab.14 :

Abkürzungen in der Rubrik "Methode": M.Mischungsmethode, Abk.Abkühlungsverfahren, E.Eiskalorimeter, el.A.elektrische Aufheizung, i.V.isothermes Vakuumkalorimeter, ad.adiabatische Aufheizung, x) c_p wurde aus Messungen des Temperaturkoeffizienten α des el.Widerstandes und des Verhältnisses α/c berechnet.

$\bar{c}_p$ mittlere spezifische Wärme für Erwärmung von t_0 auf $t^\circ C$

c_p wahre spezifische Wärme bei $t^\circ C$

$H_{t_0}^t, H_{25}^t$ Enthalpie für Erwärmung von t_0 bzw. 25° auf $t^\circ C$

H^S Schmelzwärme

Tab.15.Abweichungen der bei 100° gemessenen Enthalpien von KELLEY für Wismut.

REGNAULT.....	+24,3 %
BEDE.....	+ 2,1 %
SCHÜZ.....	+ 4,6 %
VOIGT.....	0,0 %
SCHILPFF.....	+ 1,1 %
ADINOLFI.....	- 4,5 %

KELLEY's Werte zeigen ein völlig abweichendes Verhalten in c_p , was von keinem Autor bestätigt wird. DRUCKER erhielt - abgesehen von guter Übereinstimmung mit uns bei Zimmertemperatur - zu niedrige c_p -Werte (Abb.11a).

Bei den Enthalpiewerten (Abb.11b) zeigen für die Metalle im festen Zustand die Werte von IITAKA, LORENZ, SCHÜBEL, im flüssigen Zustand die von IITAKA und UMINO annähernd gleichen Kurvenverlauf, wobei die von IITAKA am besten mit unseren Ergebnissen übereinstimmen (im festen Zustand auf 1 %, im flüssigen auf 2,5 %), während LORENZ um 3 % zu hohe und SCHÜBEL um 3 % zu kleine Werte finden. Die Messungen von UMINO ergeben für die flüssige Phase etwa 8% zu große Enthalpien, für die feste Phase einen völlig anderen Kurvenverlauf.

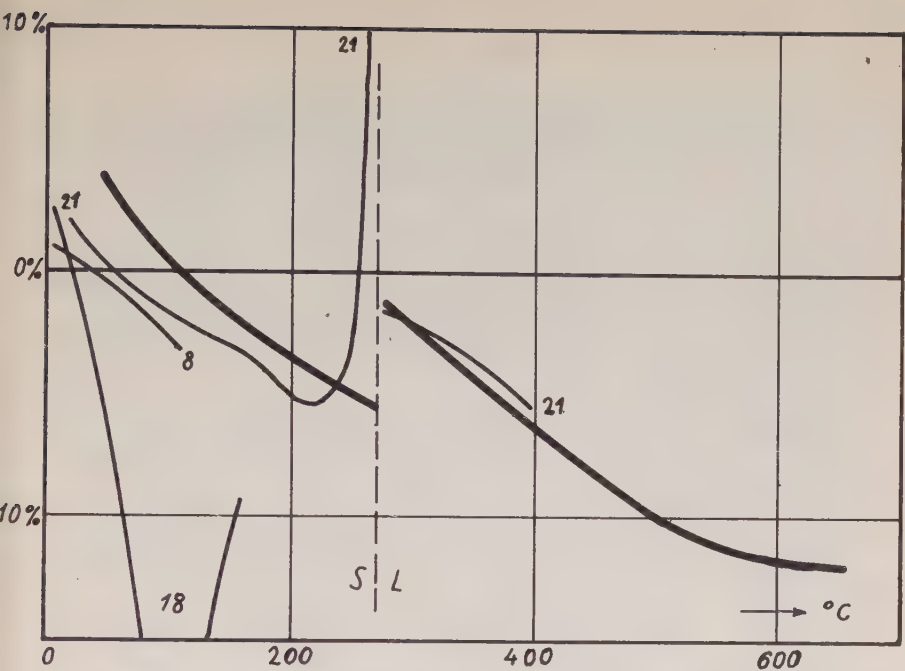


Abb.11a. Abweichungen der verschiedenen c_p -Werte für Bi von Kelley.

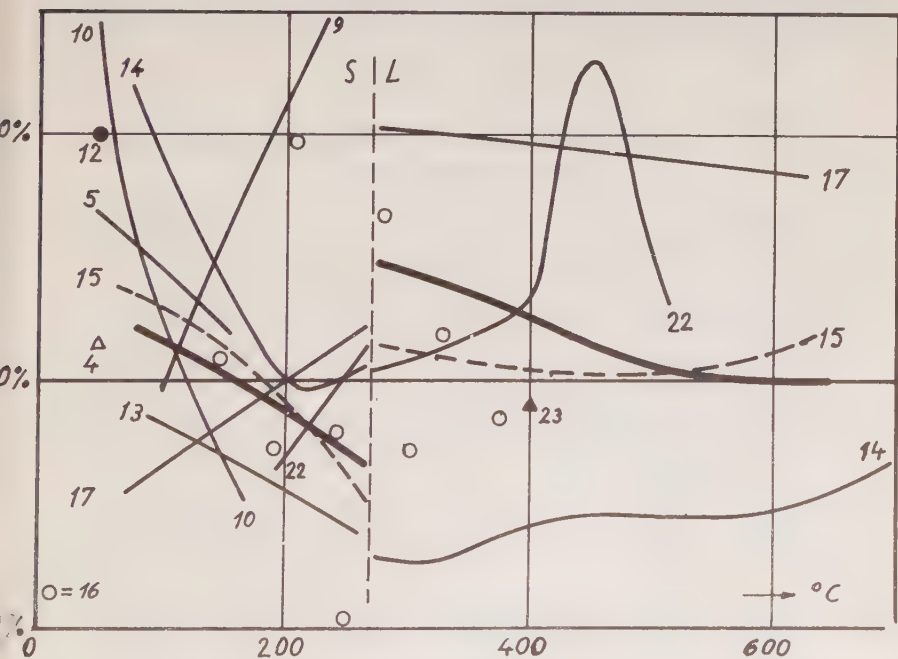


Abb.11b. Abweichungen der verschiedenen H-Werte für Bi von Kelley.

Die Ergebnisse der übrigen Autoren zeigen ein von unseren Werten sehr stark abweichendes Verhalten, sowohl im Kurvenverlauf als auch in den Absolutwerten. Der von KELLEY angegebene Kurvenverlauf wird im festen Zustand von keinem einzigen Autoren bestätigt, im flüssigen jedoch teilweise von IITAKA und von uns angenähert. Die Werte von AWBERRY, GRIFFITHS liegen mit zwei Meßpunkten innerhalb von 0,5% bei unseren, jedoch streuen die übrigen Werte so stark, daß keine Kurve durchgelegt werden konnte.

Ein befriedigender Vergleich mit dem Biskalorimeter ist hier infolge des Fehlens mehrerer Messungen nicht möglich, WÜST, LEUTHEN, DURRER finden ähnlich wie bei Sb eine kompliziertere Temperaturabhängigkeit als wir oder KELLEY.

Für die Schmelzwärme (Tab. 16) erhalten AWBERRY, GRIFFITHS und OELSEN Werte, die mit unseren auf 0,3% übereinstimmen. Die übrigen lassen keinen Häufungspunkt erkennen. Die größte Abweichung von unserem Wert zeigen ZALESINSKI, ZULINSKI mit -14,5%. KELLEY liegt mit -8,8% wesentlich zu tief, und auch KUBASCHEWSKI gibt einen um 5,8% kleineren Wert als den wahrscheinlichsten an.

Tab. 16. Abweichungen der Schmelzwärmen von Wismut von unserem Wert.

PERSON.....	- 2,7 %
WÜST, LEUTHEN, DURRER.....	- 9,9 %
IITAKA.....	- 5,6 %
AWBERRY, GRIFFITHS.....	+ 0,2 %
UMINO.....	+ 5,9 %
OELSEN.....	+ 0,3 %
MAZZOTTO.....	- 4,8 %
ZALESINSKI, ZULINSKI.....	-14,5 %
KUBASCHEWSKI.....	- 5,8 %
KELLEY.....	- 8,8 %

III.) Messungen in den Legierungssystemen

Sb-Bi, Sb-Sn, Al-Zn.

1.) Zur Bestimmung der Bildungswärmen.

In den Systemen Sb-Bi, Sb-Sn, sind die Mischungswärmen bei 700°C von GEHRING (16), in dem System Al-Zn bei der gleichen Temperatur von KEIL (17) gemessen worden. Es war von Interesse, die Bildungswärmen für den festen Zustand dieser Legierungen zu bestimmen, oder bereits vorhandene direkte Lösungskalorimetrische Meßergebnisse zu kontrollieren, wobei durch Ausdehnung der Messungen in den flüssigen Zustand und Anschluß an die verhältnismäßig sicher bestimmten Mischungswärmen die Voraussetzung der vollständigen Heterogenität bei Zimmertemperatur - wie sie STINGELE (8) für seine Berechnungen benötigt hat - umgangen wurde.

Zur Berechnung der Bildungswärme aus der Mischungswärme und den von uns gemessenen Enthalpiewerten gehen wir nach HELMHOLTZ vor. Demnach läßt sich die Bildungswärme einer Legierung bei der Temperatur t_1 aus der bei t_0 wie folgt berechnen:

$$(1) \quad H_1^F = H_0^F + e_{H_0}^F$$

$$\text{wobei} \quad e_{H_0}^1 = x_{H_{t_0}}^{t_1} - (1-x)A_{H_{t_0}}^{t_1} - xB_{H_{t_0}}^{t_1}$$

die Exzeßenthalpie der Legierung von t_0 bis t_1 bedeutet. Aus praktischen Gründen werden für unsere Messungen alle Enthalpien von $t_0 = 50^\circ\text{C}$ ab tabelliert. Für die Umrechnung der Bildungswärmen zwischen zwei beliebigen Temperaturen t_1 und t_2 ergibt sich demnach

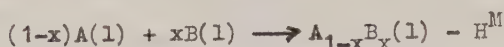
$$(2) \quad H_2^F = H_1^F + e_{H_2} - e_{H_1}$$

wobei t_0 als Index weggelassen wurde.

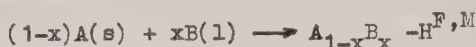
Beziehen wir in unsere Betrachtungen sowohl den festen als auch den flüssigen Zustand mit ein, so erhalten wir drei

Temperaturbereiche, wobei $t_A^S > t_B^S$ für die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten angenommen wurde:

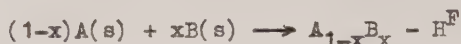
I Beide Komponenten flüssig $t_I > t_A^S$



II nur B flüssig $t_A^S > t_{II} > t_B^S$



III beide Komponenten fest $t_B^S > t_{III}$



Für den Bereich II erhalten wir die Bildungswärme entsprechend den Gleichungen



zu $H_{II}^F = H^{F,M} + xH_B^S$

wobei $H^{F,M}$ direkt nach der Helmholtz'schen Gleichung (2) aus H^M berechnet wird.

2.) Die Bildungswärmen im System Sb-Bi.

Hier war eine erstmalige Aufklärung der Bildungswärmen nötig. Eine Lösungskalorimetrische Methode mit einem flüssigen Metall als Lösungsmittel kommt hier infolge des niederen Temperaturbereichs, in dem der feste Zustand existiert, weniger in Frage.

Es wurden Proben mit einem Sb-Gehalt von 10 - 80 At% in Abständen von je 10 At% zur Messung hergestellt. Die

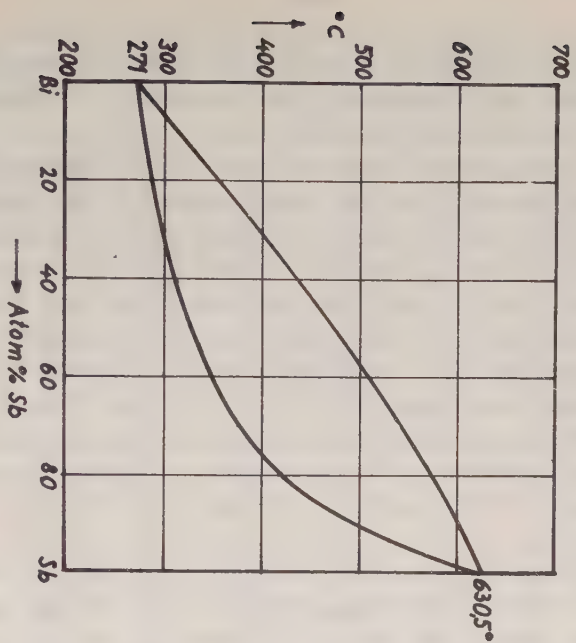


Abb. 12. Zustandsdiagramm des Systems Bi-Sb.

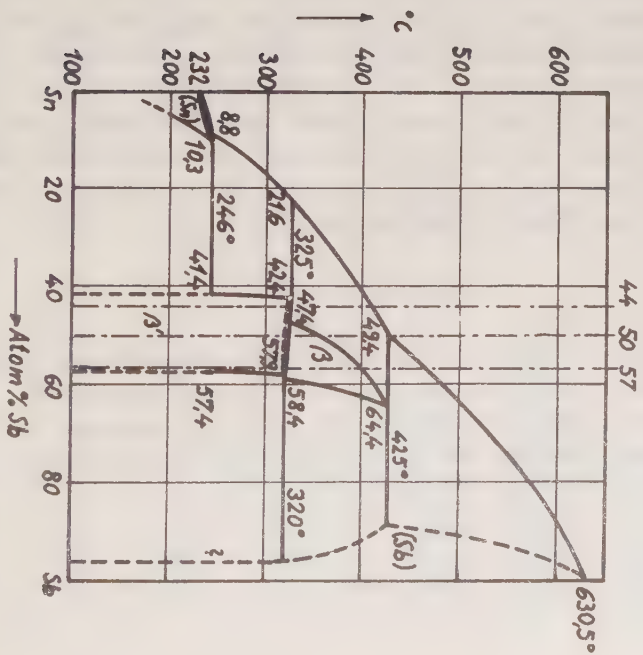


Abb. 13. Zustandsdiagramm des Systems Sn-Sb.

Ausgangssubstanzen bezogen wir von Riedel de Haen, chem. rein in Stangen. Die abgewogenen Metalle wurden in Pythagorastiegeln unter Argon geschmolzen und bei 700°C $1/2$ Std. gerührt, sodann in eine kalte, massive Aluminiumform gegossen. Die bis zu 40 At% Sb enthaltenden Proben wurden 70 Std. bei 270° getempert, die Proben von 50 - 80 At% bzw. bei 280, 300, 320, 380°C je 70 Std. getempert. Vor und nach dem Tempern wurden Schliffbilder der Proben untersucht, um eine Segregation auszuschließen. Zur Ätzung wurde das von CZOCHRALESKI und PRZYJEMSKI (18) zur Entwicklung des Kleingefüges von Sb-Legierungen angegebene Verfahren verwendet. Demnach wurden 50 ml 16%ige Natriumsulfatlösung mit 15 ml Salzsäure 1,19, 13 ml dest. Wasser und 3 ml 10%iger Chromsäurelösung versetzt, wobei die Chromsäure erst kurz vor Gebrauch hinzugefügt wurde.

Die Bi-reicheren Proben sprengten nach der Messung beim Abkühlen das Supremaxglasgefäß. Durch die Sprünge im Glas sickerte jedoch nur wenig Metall, das dann außen kleine Perlen bildete, ohne jedoch das Kalorimeter anzugreifen. Eine gemessene Probe durfte deshalb kein zweites Mal aufgeheizt werden. Die für je 10° Temperaturänderung erhaltenen Enthalpiedifferenzen sind in Tab. 17 zusammengestellt, die entsprechenden Wärmeinhalte und Exzeßwärmeinhalte in Tab. 18 bzw. Tab. 19. Die Bildungswärmen bei 200° wurden gemäß Tab. 20 gerechnet, in der sich auch die zugehörigen ξ -Werte befinden. Für $\xi^{\dagger} = H_F^{\dagger}/x(1-x)$ wurde durch Ausgleichsrechnung folgende lineare Funktion ermittelt:

$$\xi = 11,64 - 2,79x \quad (x \text{ Sb})$$

In Abb. 14 sind die erhaltenen Bildungswärmen und ξ -Werte sowie ihre Ausgleichskurven und die der partiellen Bildungswärmen dargestellt. Diesen Kurven liegen folgende Gleichungen zugrunde, die aus der durch Ausgleichsrechnung berechneten ξ -Funktion abgeleitet worden sind:

$$H_{200}^F = 11,64x - 14,43x^2 + 2,79x^3$$

Tab.17. Enthalpiedifferenzen für je 10° im System Bi - Sb [J/10°g-At]

At% Sb t °C	10	20	30	40	50	60	70	80
60	260	258	254	262	271	253	246	249
70	261	259	255	263	271	256	248	251
80	264	261	257	265	271	258	252	252
90	267	262	259	266	273	263	253	254
100	268	264	261	268	272	266	253	256
110	271	265	263	269	270	271	255	258
120	272	267	265	270	277	271	256	259
130	270	269	267	271	280	269	256	260
140	275	270	269	272	273	264	260	261
150	276	272	271	273	271	269	259	262
160	278	274	274	274	273	268	262	264
170	278	275	276	275	271	272	262	265
180	281	277	278	276	275	272	264	266
190	279	278	280	277	275	272	265	267
200	283	280	282	280	277	275	265	269
210	285	282	284	280	282	275	265	269
220	285	284	286	281	277	274	266	260
230	286	286	288	281	284	279	269	270
240	287	289	270	282	282	277	268	270
250	291	291	272	283	285	281	270	270
260	295	292	274	284	286	284	272	271
270	339	294	277	285	292	287	271	271
280	3108	970	280	285	398	326	278	272
290	4188	1424	284	286	450	351	295	273
300	3208	1642	549	291	347	305	293	276
310	1133	3646	867	334	322	356	303	284
320	405	2299	2399	372	405	375	322	294
330	410	1486	2369	2407	447	375	334	302
340	395	972	1594	2135	1320	379	331	307
350	361	721	1294	1617	1610	513	331	310
360	346	596	1090	1190	1280	1138	326	308
370	329	513	909	1042	1086	1128	343	304
380	319	462	817	967	973	948	601	299
390	309	426	692	949	914	891	801	295
400	305	401	628	927	930	848	770	305
410	296	379	574	852	882	831	756	354
420	289	366	543	778	931	831	743	416
430	283	356	519	722	965	871	763	526
440	283	348	498	626	1012	892	787	583
450	279	341	482	592	920	960	809	626
460	275	337	459	569	903	1033	846	669
470	276	333	441	445	846	1226	930	704
480	276	329	425	534	850	1065	1008	769
490	274	311	405	508	790	1178	1118	825
500	274	289	386	490	688	1146	1259	915
510	272	274	367	459	622	1089	1409	1012
520	274	365	341	420	550	1000	1546	1154
530	270	260	314	372	465	890	1611	1298
540	273	258	298	322	400	795	1548	1364
550	272	258	294	297	355	703	1177	1672

Fortsetzung der Tab.17.

At% Sb	10	20	30	40	50	60	70	80
t [°C]								
560	270	257	292	292	321	616	926	1769
570	271	257	291	282	281	533	816	1843
580	266	257	290	280	274	429	725	1583
590	264	257	290	279	278	339	573	1497
600	270	257	331	280	275	266	447	1259
610	273	256	291	280	275	261	323	1053
620	274	255	292	281	275	253	282	820
630	277	254	292	282	276	253	281	660
640	280	254	292	283	278	265	281	445
650	283	254	293	284	279	257	281	330

Tab.18. Enthalpien von 50°C bis t°C im System Bi - Sb. [kJ/g-At]

At% Sb	10	20	30	40	50	60	70	80
t [°C]								
60	0,26	0,26	0,25	0,26	0,27	0,25	0,25	0,25
70	0,52	0,52	0,51	0,52	0,54	0,51	0,49	0,50
80	0,78	0,78	0,77	0,79	0,81	0,77	0,75	0,75
90	1,05	1,04	1,03	1,06	1,09	1,03	1,00	1,01
100	1,32	1,30	1,29	1,32	1,36	1,30	1,25	1,26
110	1,59	1,57	1,55	1,59	1,65	1,65	1,51	1,52
120	1,86	1,84	1,82	1,86	1,91	1,84	1,76	1,78
130	2,13	2,10	2,08	2,13	2,18	2,11	2,02	2,04
140	2,41	2,37	2,35	2,41	2,46	2,37	2,28	2,30
150	2,68	2,65	2,62	2,68	2,73	2,64	2,53	2,56
160	2,96	2,92	2,89	2,95	3,00	2,91	2,79	2,83
170	3,24	3,20	3,17	3,23	3,27	3,18	3,05	3,09
180	3,52	3,47	3,45	3,50	3,45	3,33	3,36	3,36
190	3,80	3,75	3,73	3,78	3,82	3,72	3,59	3,62
200	4,08	4,03	4,01	4,06	4,10	4,00	3,86	3,89
210	4,37	4,31	4,29	4,34	4,38	4,27	4,12	4,16
220	4,65	4,60	4,58	4,62	4,66	4,55	4,39	4,42
230	4,94	4,88	4,87	4,90	4,94	4,83	4,66	4,69
240	5,23	5,17	5,14	5,18	5,22	5,10	4,92	4,96
250	5,52	5,46	5,41	5,47	5,51	5,38	5,19	5,23
260	5,78	5,76	5,68	5,75	5,67	5,47	5,47	5,50
270	6,15	6,05	5,96	6,04	6,09	5,96	5,74	5,77
280	9,26	7,02	6,24	6,32	6,49	6,28	6,01	6,05
290	13,45	8,44	6,53	6,61	6,94	6,63	6,31	6,32
300	16,66	10,08	7,07	6,90	7,28	6,94	6,60	6,59
310	17,79	13,73	7,94	7,23	7,60	7,29	6,91	6,88
320	18,19	16,03	10,34	7,61	8,01	7,67	7,23	7,17
330	18,60	17,52	12,71	10,01	8,46	8,04	7,56	7,47
340	19,00	18,49	14,30	12,15	9,78	8,42	7,89	7,78
350	19,36	19,21	15,60	13,76	11,39	8,94	8,22	8,09

Fortsetzung der Tab.18.

At% Sb	10	20	30	40	50	60	70	80
t [°C]								
360	19,70	19,80	16,69	14,95	12,67	10,07	8,55	8,40
370	20,03	20,32	17,60	16,00	13,75	11,20	8,89	8,70
380	20,35	20,78	18,41	16,96	14,73	12,15	9,49	9,00
390	20,66	21,21	19,11	17,91	15,64	13,04	10,29	9,30
400	20,97	21,61	19,73	18,84	16,57	13,89	11,06	9,60
410	21,26	21,99	20,31	19,69	17,45	14,72	11,82	9,96
420	21,55	22,35	20,85	20,47	18,38	15,55	12,56	10,37
430	21,83	22,71	21,37	21,19	19,35	16,43	13,33	10,90
440	22,12	23,06	21,87	21,82	20,36	17,31	14,11	11,48
450	22,40	23,40	22,35	22,41	21,28	18,27	14,92	12,11
460	22,67	23,74	22,81	22,98	22,18	19,31	15,77	12,78
470	22,95	24,07	23,25	23,52	23,03	20,53	16,70	13,48
480	23,22	24,40	23,67	24,06	23,88	21,60	17,71	14,25
490	23,50	24,71	24,08	24,56	24,67	22,78	18,82	15,07
500	23,77	25,00	24,47	25,05	25,36	23,92	20,08	15,99
510	24,04	25,27	24,83	25,51	25,98	25,01	21,49	17,00
520	24,32	25,64	25,17	25,93	26,53	26,01	23,04	18,16
530	24,59	25,90	25,49	26,31	26,99	26,90	24,65	19,45
540	24,86	26,16	25,79	26,63	27,39	27,70	26,20	20,82
550	25,13	26,41	26,08	26,92	27,75	28,40	27,37	22,49
560	25,40	26,67	26,37	27,22	28,07	29,01	28,30	24,26
570	25,67	26,93	26,66	27,50	28,35	29,55	29,12	26,10
580	25,94	27,18	26,95	27,78	28,62	29,98	29,84	27,68
590	26,20	27,44	27,24	28,06	28,90	30,32	30,41	29,18
600	26,47	27,70	27,57	28,34	29,18	30,58	30,86	30,44
610	26,75	27,95	27,86	28,62	29,45	30,84	31,18	31,49
620	27,02	28,21	28,16	28,90	29,73	31,10	31,47	32,31
630	27,30	28,46	28,45	29,18	30,00	31,35	31,75	32,97
640	27,58	28,72	28,74	29,46	30,28	31,60	32,03	33,42
650	27,86	28,97	29,03	29,75	30,56	31,86	32,31	33,75

Tab.19.Exzeßenthalpien von 50 bis t°C im System Bi - Sb.[kJ/g-At.]

At% Sb	10	20	30	40	50	60	70	80
t [°C]								
50	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,01	0,00	-0,01	-0,01
70	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,01	0,00	-0,02	-0,02
80	0,01	-0,01	-0,03	0,00	0,02	0,00	-0,02	-0,03
90	0,01	-0,01	-0,04	0,00	0,03	0,00	-0,03	-0,04
100	0,01	-0,01	-0,05	0,00	0,03	0,00	-0,04	-0,05
110	0,01	-0,02	-0,05	0,00	0,04	0,00	-0,05	-0,06
120	0,01	-0,02	-0,06	0,00	0,04	0,00	-0,06	-0,07
130	0,02	-0,03	-0,07	0,00	0,05	0,00	-0,06	-0,07
140	0,02	-0,03	-0,07	0,00	0,05	0,00	-0,07	-0,08
150	0,02	-0,03	-0,08	0,00	0,06	0,00	-0,08	-0,09
160	0,02	-0,03	-0,08	0,00	0,06	0,00	-0,09	-0,09
170	0,02	-0,04	-0,08	0,00	0,06	0,00	-0,10	-0,09
180	0,03	-0,04	-0,08	0,00	0,06	0,00	-0,10	-0,10
190	0,03	-0,04	-0,08	0,00	0,07	0,00	-0,11	-0,10
200	0,03	-0,04	-0,08	0,00	0,07	0,00	-0,12	-0,10

Fortsetzung der Tabelle 19.

At% Sb	10	20	30	40	50	60	70	80
t [°C]								
210	0,03	-0,04	-0,08	0,00	0,07	0,00	-0,13	-0,11
220	0,03	-0,05	-0,08	0,00	0,07	0,00	-0,14	-0,11
230	0,04	-0,05	-0,08	-0,01	0,07	0,00	-0,14	-0,12
240	0,04	-0,05	-0,07	-0,01	0,08	0,00	-0,15	-0,12
250	0,04	-0,05	-0,07	-0,01	0,08	0,00	-0,16	-0,13
260	0,04	-0,05	-0,06	-0,01	0,10	0,00	-0,17	-0,14
270	-10,12	-9,16	-8,02	-6,85	-5,56	-4,52	-3,58	-2,41
280	-7,10	-8,48	-8,01	-6,85	-5,51	-4,50	-3,58	-2,42
290	-3,21	-7,36	-8,00	-6,85	-5,44	-4,46	-3,57	-2,43
300	-0,30	-6,01	-7,74	-6,85	-5,35	-4,40	-3,55	-2,43
310	+0,54	-2,87	-7,17	-6,81	-5,25	-4,32	-3,53	-2,43
320	0,75	-0,97	-5,06	-6,73	-5,12	-4,23	-3,49	-2,42
330	0,87	+0,22	-2,98	-4,61	-4,96	-4,14	-3,45	-2,40
340	0,97	0,90	-1,63	-2,76	-3,92	-4,03	-3,40	-2,37
350	1,04	1,33	-0,68	-1,44	-2,60	-3,85	-3,35	-2,34
360	1,09	1,64	+0,12	-0,53	-1,60	-3,00	-3,29	-2,32
370	1,13	1,86	0,74	+0,22	-0,78	-2,22	-3,22	-2,30
380	1,16	2,04	1,27	0,90	-0,11	-1,55	-2,93	-2,28
390	1,19	2,20	1,67	1,57	+0,53	-0,95	-2,41	-2,27
400	1,20	2,31	2,01	2,20	1,15	-0,38	-1,92	-2,24
410	1,22	2,41	2,30	2,77	1,78	+0,17	-1,45	-2,17
420	1,23	2,49	2,56	3,27	2,43	0,71	-0,99	-2,04
430	1,23	2,57	2,79	3,70	3,12	1,27	-0,52	-1,79
440	1,23	2,63	3,00	4,05	3,85	1,85	-0,04	-1,50
450	1,23	2,69	3,20	4,36	4,48	2,50	+0,49	-1,15
460	1,23	2,74	3,37	4,64	5,11	3,25	1,11	-0,77
470	1,23	2,79	3,53	4,90	5,70	4,08	1,82	-0,35
480	1,23	2,84	3,67	5,15	6,26	4,96	2,62	+0,13
490	1,22	2,87	3,80	5,38	6,76	5,85	3,52	0,66
500	1,22	2,88	3,90	5,59	7,17	6,68	4,48	1,29
510	1,22	2,88	3,98	5,76	7,43	7,43	5,58	2,01
520	1,22	2,87	4,04	5,90	7,72	8,09	6,80	2,88
530	1,21	2,86	4,08	5,99	7,88	8,66	8,72	3,88
540	1,21	2,84	4,09	6,03	7,99	9,16	9,36	5,11
550	1,21	2,82	4,10	6,04	8,06	9,57	10,25	6,33
560	1,20	2,80	4,11	6,05	8,09	9,90	10,92	7,75
570	1,20	2,78	4,12	6,04	8,09	10,10	11,49	9,20
580	1,20	2,76	4,13	6,04	8,08	10,24	11,97	10,63
590	1,19	2,74	4,13	6,03	8,07	10,21	12,27	11,74
600	1,19	2,72	4,14	6,03	8,05	10,18	12,42	12,80
610	1,18	2,70	4,14	6,02	8,04	10,15	12,42	13,48
620	1,18	2,68	4,15	6,02	8,02	10,12	12,41	14,08
630	-0,81	-1,32	-1,79	-1,93	-1,95	-1,84	-1,53	-1,50
640	-0,80	-1,35	-1,78	-1,94	-1,97	-1,87	-1,55	-1,39
650	-0,80	-1,37	-1,78	-1,94	-1,99	-1,91	-1,57	-1,30

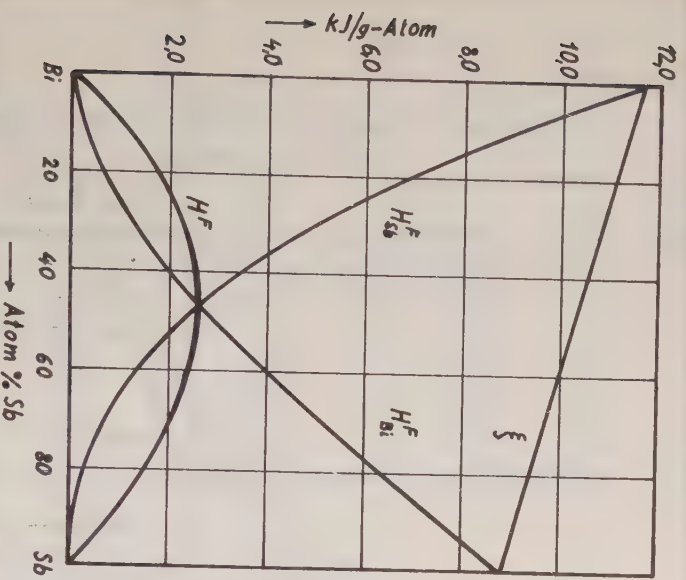


Abb. 14a. Verlauf der Bildungswärme H^F , der ξ -Funktion und der beiden partiellen Bildungswärmen H^F_{Bi} und H^F_{Sb} im System Bi-Sb bei 200°C

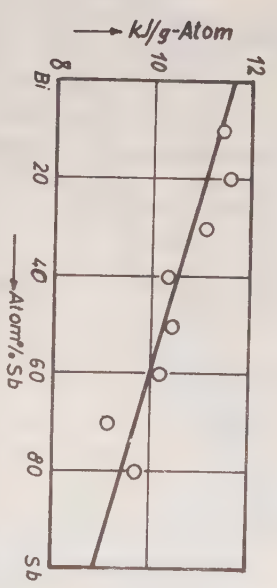


Abb. 14b. Experimentell bestimmte ξ Werte im System Bi-Sb bei 200°C

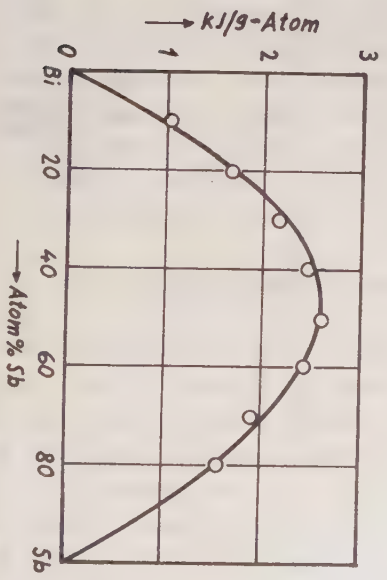


Abb. 14c. Experimentell bestimmte Bildungswärmen im System Bi-Sb bei 200°C

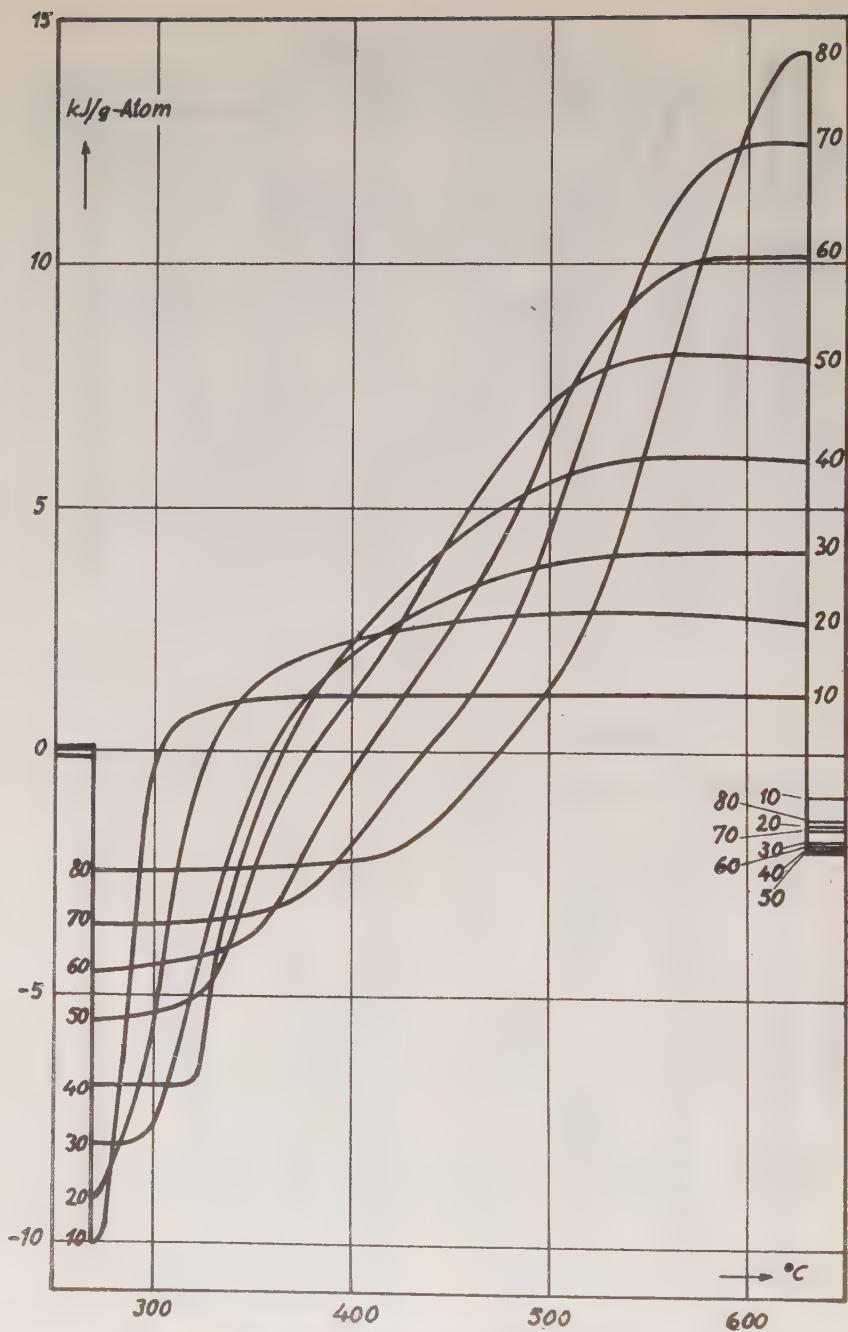


Abb.15. Temperatureabhängigkeit der Exzeßenthalpien in System Bi - Sb.

Tab.20.Bildungswärmen und f -Werte bei 200°
im System Bi - Sb.

Atom-% Sb	H^F	f
	kJ/g-At	kJ/g-At
10	+ 1,03	+ 11,45
20	+ 1,69	+ 10,56
30	+ 2,17	+ 11,10
40	+ 2,48	+ 10,33
50	+ 2,62	+ 10,48
60	+ 2,45	+ 10,21
70	+ 1,92	+ 9,15
80	+ 1,56	+ 9,75

$$H_{Bi}^F = 14,43x^2 - 5,58x^3$$

$$H_{Sb}^F = 11,64 - 28,86x^2 - 5,58x^3$$

Daß die Bildungswärme größer ist als die Mischungswärme, läßt auf ein größeres Exzeßvolumen im festen Zustand schließen. Zusammen mit der Tatsache, daß sich Bi beim Erstarren wesentlich mehr ausdehnt als Sb, ergibt sich daraus, daß das Maximum der Ausdehnung beim Erstarren bei den Proben mit höherem Bi-Gehalt liegt. In dieser Weise können wir das Zerspringen der Tiegel deuten.

3.) Messungen im System Sb-Sn.

In diesem System sollten das Verhalten der Bildungswärmen der β' -Phase, der β -Phase und ihre Umwandlung untersucht werden. Es wurden Proben von 44, 50 und 57 At% Sb angefertigt. Das verwendete Sb war von Niedel de Haen, chem. rein, in Stangen, das Sn von Merck, p.a., in Granalien. Die Proben wurden hergestellt, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, analog wurde die Ätzung der Schliffe zur Kontrolle der Seigerung ausgeführt. Die Proben wurden 70 Std. bei 290° getempert.

Tab.21. Enthalpiedifferenzen ΔH für je 10°, Enthalpie H_{50}^t und Exzeßenthalpie $e_{H_{50}}^t$ von 50 bis t°C im System Sn-Sb.

At% Sb	$\Delta H [J/10^\circ, g-At]$			$H_{50}^t [kJ/g-At]$			$e_{H_{50}}^t [kJ/g-At]$		
	57	50	44	57	50	44	57	50	44
t [°C]									
60	246	247	266	0,25	0,25	0,27	-0,02	-0,02	0,00
70	247	247	268	0,49	0,49	0,53	-0,03	-0,03	0,07
80	248	248	268	0,74	0,74	0,80	-0,05	-0,05	0,07
90	249	250	269	0,99	0,99	1,07	-0,06	-0,06	0,02
100	250	250	269	1,24	1,24	1,34	-0,08	-0,08	0,07
110	252	251	271	1,49	1,49	1,61	-0,09	-0,09	0,02
120	254	253	273	1,75	1,75	1,88	-0,10	-0,10	0,02
130	256	251	276	2,00	2,00	2,16	-0,11	-0,11	0,03
140	259	259	278	2,26	2,26	2,44	-0,12	-0,12	0,04
150	262	264	282	2,52	2,52	2,72	-0,13	-0,13	0,05
160	265	271	284	2,79	2,79	3,00	-0,14	-0,13	0,07
170	268	278	288	3,06	3,07	3,29	-0,14	-0,13	0,08
180	271	281	289	3,33	3,35	3,58	-0,14	-0,13	0,09
190	274	289	293	3,60	3,64	3,87	-0,15	-0,13	0,10
200	276	289	296	3,88	3,93	4,17	-0,15	-0,13	0,12
210	279	284	300	4,16	4,21	4,48	-0,15	-0,12	0,14
220	281	284	303	4,44	4,50	4,78	-0,15	-0,11	0,16
230	284	287	307	4,72	4,78	5,08	-3,03	-3,62	-3,77
240	286	303	309	5,01	5,09	5,39	-3,17	-3,60	-3,74
250	289	305	314	5,30	5,39	5,70	-3,16	-3,59	-3,71
260	291	292	318	5,59	5,68	6,02	-3,14	-3,56	-3,66
270	293	295	324	5,88	5,98	6,34	-3,12	-3,54	-3,61
280	295	298	329	6,17	6,28	6,67	-3,10	-3,51	-3,55
290	296	301	343	6,47	6,58	7,02	-3,07	-3,48	-3,48
300	299	305	347	6,77	6,88	7,36	-3,04	-3,44	-3,40
310	301	308	357	7,07	7,19	7,72	-3,01	-3,40	-3,32
320	304	309	406	7,37	7,50	8,13	-2,98	-3,35	-3,18
330	309	313	1018	7,68	7,81	9,14	-2,94	-3,31	-2,43
340	316	316	1126	8,00	8,13	10,27	-2,89	-3,26	-1,57
350	326	320	1390	8,33	8,45	11,66	-2,83	-3,20	-0,45
360	346	342	1512	8,67	8,79	13,17	-2,75	-3,14	+0,79
370	410	987	1649	9,08	9,78	14,82	-2,61	-2,42	2,18
380	760	1545	1802	9,84	11,32	16,62	-2,12	-1,14	3,71
390	944	2015	2378	10,79	13,34	19,00	-1,45	+0,61	5,83
400	1106	2485	2832	11,89	15,82	21,83	-0,61	2,83	8,39
410	1830	3215	2745	13,73	19,04	24,58	+0,96	5,78	10,88
420	2841	3245	761	16,57	22,28	25,34	3,53	8,76	11,37
430	5886	2465	355	22,45	24,75	25,69	9,15	10,96	11,46
440	931	375	280	23,39	25,12	25,98	9,81	11,08	11,49
450	878	370	286	24,26	25,49	26,27	10,42	11,19	11,51
460	808	357	282	25,07	25,85	26,55	10,96	11,25	11,53
470	718	312	281	25,79	26,16	26,83	11,41	11,27	11,55
480	591	272	279	26,38	26,43	27,11	11,72	11,28	11,57
490	510	273	280	26,89	26,71	27,39	11,97	11,29	11,59
500	440	271	288	27,33	26,98	27,68	12,14	11,30	11,60

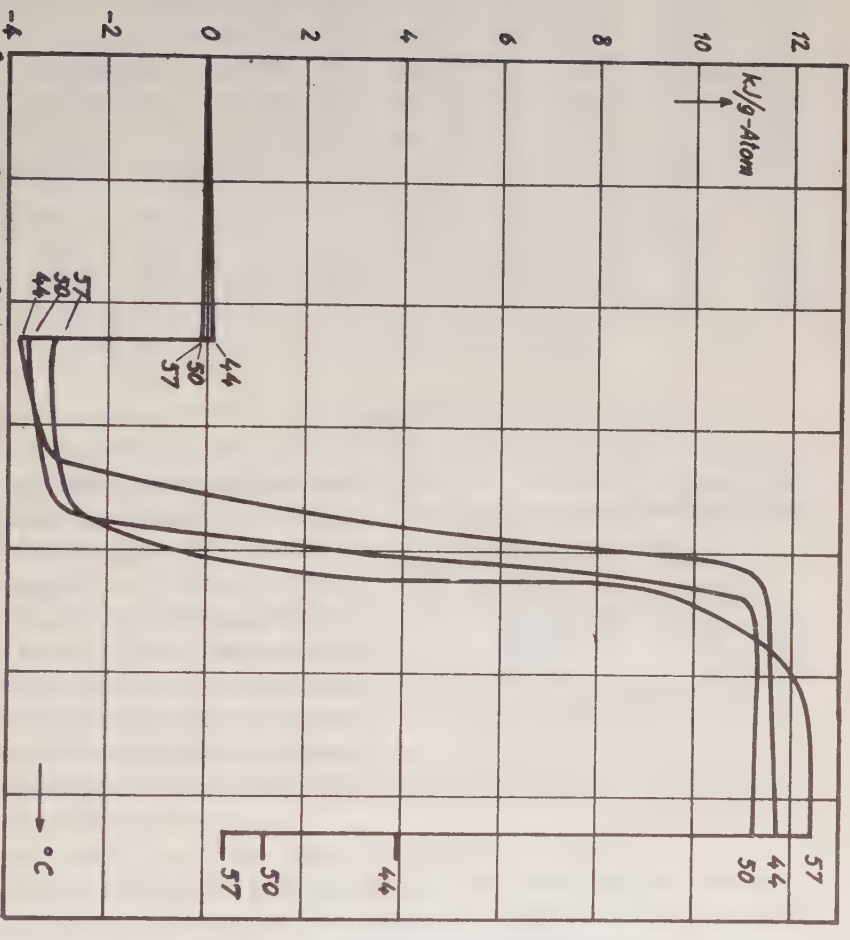


Abb.16. Temperaturabhängigkeit der Exzeßenthalpien im System Sn-Sb.

Fortsetzung der Tab.21

At% Sb	$\Delta H [J/10^\circ, g-At]$			$H_{50}^t [kJ/g-At]$			$^e H_{50}^t [kJ/g-At]$		
	57	50	44	57	50	44	57	50	44
t [°C]									
510	391	271	276	27,72	27,25	27,96	12,26	11,30	11,62
520	354	268	274	28,08	27,52	28,23	12,35	11,31	11,63
530	318	265	274	28,39	27,78	28,50	12,40	11,31	11,64
540	293	265	272	28,69	28,05	28,78	12,43	11,31	11,65
550	280	260	273	28,97	28,31	29,05	12,44	11,30	11,67
560	274	258	272	29,24	28,56	29,32	12,44	11,30	11,68
570	273	258	272	29,51	28,82	29,59	12,45	11,29	11,69
580	273	247	272	29,79	29,07	29,87	12,45	11,28	11,70
590	273	248	272	30,06	29,32	30,14	12,45	11,27	11,71
600	272	247	273	30,33	29,56	30,41	12,46	11,26	11,73
610	272	247	273	30,60	29,81	30,68	12,46	11,24	11,74
620	272	247	273	30,88	30,06	30,96	12,46	11,23	11,75
630	272	249	274	31,15	30,31	31,23	0,42	1,27	3,96
640	273	252	274	31,42	30,56	31,50	0,42	1,25	3,98
650	273	254	275	31,69	30,81	31,78	0,42	1,23	3,99

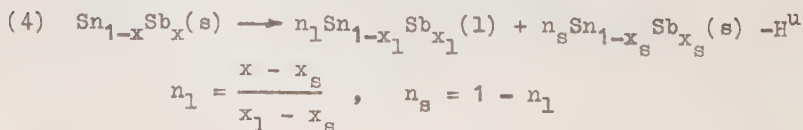
Tab.22. Bildungswärmen bei 300°
im System Sn - Sb.

At% Sb	kJ/g-At
44	-5,25
50	-2,74
57	-1,89

Die Meßergebnisse sind in Tab.21 angegeben, die berechneten Bildungswärmen bei 300° in Tab.22. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärmen ist in Abb.16 wiedergegeben. Zur Berechnung der Exzeßenthalpien wurde die spezifische Wärme

von reinem Sn bestimmt, was bereits weiter oben mitgeteilt worden ist.

Bei der Probe mit 44 At% Sb wurde keine peritektische Umwandlung gefunden, wie sie dem Zustandsdiagramm (Abb.13) bei 325° entsprechen würde. Zur theoretischen Überprüfung dieses Verhaltens wurde für die isotherme Umwandlung an der Phasengrenze folgender Ansatz gemacht:



n_1 ist der schmelzende Anteil der Substanz, n_s der festbleibende. Die Umwandlungsenthalpie setzt sich dabei wie folgt zusammen:

$$H^u = -H_x^F + n_1[(1-x_1)H_{Sn}^S + x_1H_{Sb}^S + H_{x_1}^M] + n_s H_{x_s}^F$$

Dieser Ausdruck dürfte nicht größer werden als die Abweichung im Gang der Enthalpie für das Temperaturintervall $320 - 330^\circ$, also $0,65 \text{ kJ}$ (s. Tab. 21).

Für 325° ergibt sich

$$H_x^F = -4,97 \text{ kJ/g-At}$$

$$n_1 = 0,132 \quad H_{x_1}^M = H_{0,216}^M = -1,44 \text{ kJ/g-At}$$

Man erhält : $H^u = 5,08 - 0,868 \cdot H_{0,474}^F$

Die Forderung $H^u \leq 0,65 \text{ kJ/g-At}$ wird nur für $H_{0,474}^F \geq 5,10 \text{ kJ/g-At}$ erfüllt. Man könnte daraus schließen, daß die Bildungswärme mit steigendem x zunächst durch ein Minimum geht. Leider zeigt eine Fehlerbetrachtung (s. S. 56), daß das Ergebnis überaus empfindlich ist gegen Unsicherheit der Phasengrenze.

Aus den Meßdaten der Probe $x = 0,57$ soll die Bildungswärme der Legierung mit 88 At% Sb bei 425° berechnet werden. Zunächst müssen wir dazu analog Gl. (4) die Bildungswärme für $x = 0,644$ bei 425° berechnen. Der der Berechnung zugrundeliegende Prozeß ist hier nicht isotherm, sondern erstreckt sich von 400° bis 425° . Die Energiebilanz lautet hier dementsprechend:

a) $x_1 = 0,494$, $x_s = 0,644$

$$\begin{aligned} 425H_x = H^u = & -400H_x^F + (1-x)425H_{Sn} + x425H_{Sb} + \\ & + n_1[(1-x_1)H_{Sn}^S + x_1H_{Sb}^S + H_{x_1}^M] + n_s \cdot 425H_{x_s}^F ; \end{aligned}$$

$$n_s \cdot 425H_{x_s}^F = e_{H_{400}}^{425} + 400H_x^F - n_1[(1-x_1)H_{Sn}^S + x_1H_{Sb}^S + 425H_{x_1}^M]$$

$$H_{O,644}^F = +1,96 \text{ kJ/g-At}$$

$$b) \quad x_1' = x_1 = 0,494 \quad , \quad x_B' = 0,880$$

$$n_s' \cdot 425 H_{x_B'}^F = H^{u'} + 425 H_{x_B}^F - n_1' \left[(1-x_1') H_{Sn}^S + x_1' H_{Sb}^S + 425 H_{x_1}^M \right]$$

Die Umwandlungswärme $H^{u'}$ äußerte sich während der Messung im Stillstand der Proben-temperatur. $H^{u'}$ wurde durch Extrapolation der Enthalpiewerte unter und über dem Umwandlungspunkt bestimmt. Es ist $H^{u'} = 2,95 \text{ kJ/g-At}$. Somit erhalten wir für $x_B' = 0,88$ bei 425° :

$$425 H_{O,880}^F = +6,45 \text{ kJ/g-At}$$

Die Bildungswärme wird demnach für steigende Sb-Konzentration positiver. Dieses Verhalten ist bei der Auffüllung der Brillouin-zonen zu erwarten.

Eine Fehlerbetrachtung zeigt, daß zu einer derartigen Berechnung die Konzentrationen sehr genau bekannt sein müssen. Ein Fehler in x von 1% (Unsicherheit in der Proben-zusammensetzung oder im Zustandsdiagramm) bewirkt in unserem Falle für n_1 (weil in ihm kleine Differenzen in x vorkommen) einen Fehler von 12%, für n_1' einen solchen von 16% und im Endergebnis für $H_{O,88}^F$ bereits einen Fehler von 30%!

Ein Vergleich der Bildungswärmen der Probe $x = 0,44$ einerseits und der Proben $x = 0,50$, $x = 0,57$ andererseits und das Fehlen einer Umwandlung von β' nach β - was auch in einer anderen Arbeit festgestellt wurde (19) - lassen darauf schließen, daß sich für die β' -Phase kein Gleichgewicht eingestellt hatte, daß sich vielmehr die letzteren Proben bereits bei Zimmertemperatur im Zustand β befanden. Beim Auftreten einer Umwandlung hätte sich naturgemäß bei 300° eine wesentlich negativere Bildungswärme ergeben müssen, womit der Anschluß an die Bildungswärme der Probe $x = 0,44$ und die geforderte Bildungswärme $H_{O,474}^F$ gefunden wäre. Es scheint sich jedoch das Gleichgewicht der β' -Phase erst nach langen Temperzeiten einzustellen (s. auch 20).

4.) Nachprüfung einer Bildungswärme im System Al-Zn.

Die Bildungswärmen im System Al-Zn wurden lösungskalorimetrisch bei verschiedenen Temperaturen von SCHÖFFL (21) bestimmt. Dabei wurde eine ungewöhnlich große Temperaturabhängigkeit festgestellt. Die Bildungswärmen wurden von STINGELE (8) aufgrund von c_p -Messungen berechnet, unter Voraussetzung völliger Heterogenität der Proben bei Zimmertemperatur. Dabei wurde nur eine ganz unwesentliche Temperaturabhängigkeit festgestellt. Durch mehrere Versuche mit verschiedenen Temperzeiten wurde die Einstellung des Gleichgewichtes in der homogenen α -Phase kontrolliert. Bei niederem Zn-Gehalt wäre eine nicht so rasche Einstellung des Gleichgewichtes möglich gewesen. Durch Umrechnung der Ergebnisse der Zn-reicheren Proben, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes weniger problematisch war, wurden nach dem Hebelgesetz nur Bildungswärmen erhalten, die um etwa 0,5 kJ größer waren als die direkt berechneten. Die von SCHÖFFL bestimmten waren aber um 2 - 4 kJ zu groß.

Es sollte daher durch Stützung auf die durch KEIL (17) gemessenen Mischungswärmen geprüft werden, ob die Annahme völliger Heterogenität der Proben bei Zimmertemperatur gerechtfertigt war. Hierzu wurde eine der von STINGELE gemessenen Proben (30 At% Zn) bis 680° im flüssigen Zustand gemessen. Zur Bestimmung der Exzeßenthalpie mußten die reinen Metalle Al (99,99 %ig rein, Probe von STINGELE) und Zn (chem. rein, von Merck) ebenfalls bis 680° gemessen werden. Damit wurden STINGELE's Tabellen bis 680° ergänzt. (Tab. 23). Die Schmelzwärmen betragen: Al 10,40 kJ/g-At, Zn 7,35 kJ/g-At. Die Meßergebnisse der Legierung Al-30At% Zn sind ebenfalls in Tab. 23 zusammengefaßt. Die Temperaturabhängigkeit der Exzeßenthalpien zeigt Abb. 15. Es wurden aufgrund der bei 680° bekannten Mischungswärme die Bildungswärmen bei 50, 330, 370 und 430 °C berechnet (Tab. 24).

Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung von 5% der nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten bestimmten Bildungswärmen ist beim Vergleich unserer Werte mit denen von STINGELE in Tab. 24 zu ersehen, daß die Annahme der Heterogenität

Tab.23. Enthalpiedifferenzen ΔH für je 10° von Al, Zn und der Legierung Al-30At% Zn und Exzeßenthalpien $e_{H_{50}}^t$ von 50 bis t° der Legierung Al-30At% Zn.

$t [^\circ C]$	$\Delta H [J/10^\circ, g-At]$			$e_{H_{50}}^t [kJ/g-At]$
	Al	Zn	Al-0,3Zn	Al-0,3Zn
60	253	246	248	0,00
70	254	249	252	0,01
80	255	252	255	0,03
90	256	254	257	0,04
100	257	257	262	0,06
110	258	259	266	0,09
120	259	261	268	0,13
130	260	262	271	0,15
140	261	264	274	0,18
150	262	265	278	0,20
160	263	267	283	0,21
170	264	268	285	0,22
180	265	269	283	0,23
190	266	271	277	0,25
200	267	272	278	0,29
210	267	274	281	0,36
220	268	275	289	0,44
230	269	276	303	0,54
240	270	274	329	0,67
250	271	279	365	0,81
260	272	280	426	0,97
270	273	281	481	1,18
280	274	283	560	1,59
290	275	284	1156	2,16
300	276	286	343	2,22
310	277	287	352	2,27
320	278	288	354	2,32
330	279	290	360	2,36
340	280	291	356	2,40
350	281	293	329	2,45
360	282	295	302	2,50
370	283	296	300	2,55
380	284	298	300	2,59
390	285	299	300	2,64
400	286	301	301	2,68
410	286	302	301	2,70
420	287	7654	301	0,96
430	288	322	302	0,62
440	289	309	304	0,63
450	290	305	307	0,65
460	291	303	309	0,66
470	292	300	332	0,70
480	293	298	599	1,01
490	294	296	906	1,61
500	295	295	938	2,25

Fortsetzung der Tab.23.

	ΔH [J/10°,g-At]			$e_{H_{50}}^t$ [kJ/g-At]
t [°C]	Al	Zn	Al-0,3Zn	Al-0,3Zn
510	296	294	989	2,95
520	297	294	1090	3,74
530	298	293	1157	4,60
540	299	293	1496	5,80
550	301	292	1661	7,16
560	302	292	1984	8,84
570	304	291	1382	9,93
580	306	290	348	9,97
590	309	289	293	9,97
600	311	286	293	9,96
610	314	284	290	9,94
620	317	282	290	9,93
630	321	281	289	9,91
640	325	279	287	9,88
650	329	276	285	9,86
660	10733	273	282	2,54
670	337	271	278	2,51
680	341	268	276	2,47

der Proben bei Zimmertemperatur gerechtfertigt war. Trotzdem müssen geringe Einflüsse von Temperung geltend sein, die in unseren Werten eine etwas größere Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme bewirkten als bei STINGELE. Doch sind diese Veränderungen von weitaus geringerem Einfluß, als es eine Übereinstimmung mit SCHÖFFL's Werten erfordern würde.

Tab.24. Bildungswärme der Legierung Al-30At%Zn bei verschiedenen Temperaturen. [kJ/g-At]

t [°C]	unsere Werte	STINGELE	SCHÖFFL
50	-0,31		
330	+2,05		+3,5
370	+2,24	+2,36	+3,8
430	+2,52	+2,43	+6,0

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurden die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Hochtemperaturkalorimeters festgestellt. Es sollte geklärt werden, inwieweit man durch c_p -Messungen der hier erreichten Genauigkeit von 0,2% für feste und 0,5% für flüssige Systeme in strittige Probleme eingreifen kann, die sich aus anderweitigen Untersuchungen ergeben.

Es wurde eine andernorts festgestellte Phasenumwandlung in Arsen an Hand der spezifischen Wärme nachgeprüft, wobei es sich zeigte, daß man diese Umwandlung mit einer weniger genauen Apparatur wegen der Kleinheit des Effektes nicht gefunden hätte.

Messungen an Sb, Bi und Sn zeigten, daß wir durch unsere Methode wesentliche Verbesserungen der Genauigkeit erzielen konnten. Durch die lückenlose c_p -Messung vom festen in den flüssigen Zustand wurde es möglich, aufgrund bekannter Mischungswärmen ohne weitere Voraussetzungen Bildungswärmen bei jeder in dem durchgemessenen Bereich liegenden Temperatur zu bestimmen. Es wurden die Bildungswärmen in dem System Sb-Bi in Konzentrationsabständen von 10 At% bestimmt. Im System Sb-Sn sollten die Bildungswärmen der β' -Phase ermittelt werden. Wir fanden dabei keinen kalorischen Effekt der Umwandlung von der β' -Phase in die β -Phase.

Schließlich sollten die c_p -Messungen im flüssigen Zustand zur Klärung einer Diskrepanz zwischen lösungskalorimetrisch bestimmten und den durch die c_p -Messungen im festen Zustand ermittelten Bildungswärmen beitragen, bei denen man von der Annahme vollständiger Heterogenität der Legierungen bei Zimmertemperatur ausgehen mußte. Unsere Messungen an der einen Al - Zn - Legierung zeigten, daß die Annahme gerechtfertigt war. Sie ergaben eine Übereinstimmung innerhalb von 5% mit den nach einem anderen Ansatz bestimmten Bildungswärmen. Somit bestätigen sie die gute Brauchbarkeit von c_p -Messungen nach unserem Verfahren.

Literaturverzeichnis.

1. A.EUCKEN, Handb.d.Exp.phys. VIII,1,1929
2. M.v.PIRANI, Verh.d.D.Phys.Ges. 14,1912,1037
3. W.OELSEN, Arch.Eisenhüttenw. 26,1955,253
4. H.KLINKHARDT, Ann.Phys. 84,1927,167
5. H.WOLLENBERGER, Z.Metallk. 51,1960,503
6. PERRIER,ROUX, Mem.Soc.Vaud. 3,1923,109
7. A.STINGELE, Dissertation München,1961
8. A.STINGELE, Diplomarbeit München,1961
9. F.E.WITTIG,F.HUBER, Z.Elektrochem. 60,1956,1181
10. O.KUBASCHEWSKI,F.E.WITTIG, Z.Elektrochem. 47,1941,433
11. H.MOSER, Phys.Z. 37,1937,737
12. HULTGREN, persönliche Mitteilung
13. K.K.KELLEY, U.S.Dep.Int.,Bur.of Mines
14. W.KLEMM,H.SPITZER,N.NIERMANN, Angew.Chem. 72,1960,985
15. O.KUBASCHEWSKI, Z.Elektrochem. 59,1955,840
16. E.GEHRING, Dissertation München,1960
17. G.KEIL, Dissertation München,1961
18. J.CZOCZRALESKI,E.PRZYJEMSKI, Wiadomosci Inst.Metallurg.
Metaloznawstwa 3,1936,113
19. W.BRONIEWSKI,L.SLIWOWSKI, C.Rend. 186,1928,1615
20. F.E.GALLAGHER, J.Phys.Chem. 10,1906,93
21. L.SCHÖFFL, Diplomarbeit München,1960

Lebenslauf.

Ich wurde am 8. Februar 1935 in Berlin als Sohn des Diplomingenieurs Walter Zycha und seiner Frau Hildegard Zycha geboren.

1941 trat ich in die Volksschule ein, die ich in Wien, Berlin und Radstadt (Salzburg) besuchte. In Radstadt absolvierte ich auch die beiden ersten Klassen der Hauptschule. Hierauf besuchte ich in Graz das Realgymnasium von der dritten Klasse ab. Hier legte ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ab.

Das Hochschulstudium begann ich im Herbst 1953 in Graz an der Technischen Hochschule mit dem Studium der Elektrotechnik. Ein Jahr später wechselte ich zum Studium von Mathematik und Physik über, studierte noch ein Jahr an der Universität in Graz und besuchte hierauf von Herbst 1955 bis Frühjahr 1957 die Universität in Erlangen, wo ich im Februar 1957 die Vordiplomprüfung für Physiker ablegte.

Vom Sommersemester 1957 an studierte ich an der Universität München, wo ich im Herbst desselben Jahres am Physikalisch-Chemischen Institut einen Arbeitsplatz für Diplomarbeit und Dissertation erhielt. Die vorliegende Arbeit wurde nach Abschluß der Diplomarbeit von Januar 1960 bis Frühjahr 1961 ausgeführt.

